



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체로 상용화  
한 지방족 폴리케톤/폴리카보네이트 블렌드

Aliphatic polyketone/polycarbonate blends  
compatibilized with poly(methyl methacrylate-co-  
maleic anhydride)

2017년 8월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 승 우

메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체로 상용화  
한 지방족 폴리케톤/폴리카보네이트 블렌드

Aliphatic polyketone/polycarbonate blends  
compatibilized with poly(methyl methacrylate-co-  
maleic anhydride)

지도교수 조 재 영  
이 논문을 공학석사학위논문으로 제출함

2017년 6월

서울대학교 대학원  
화학생물공학부  
이 승 우

이승우의 공학석사학위 논문을 인준함

2017년 6월

위 원 장 (인)

부위원장 (인)

위 원 (인)

## 요 약

반결정성 고분자인 폴리카보네이트 (PC)은 우수한 열적, 화학적, 기계적 성질을 가지고 있는 차세대 엔지니어링 플라스틱이다. 하지만 상대적으로 낮은 내충격성의 문제로 일부 상업적 이용에 제한을 받고 있으며, 상업적 이용을 위해서는 내충격성의 향상이 필요하다.

본 연구에서는 PC의 낮은 내충격성을 높이기 위해서 PC와 내충격성이 우수한 열가소성고분자인 폴리카보네이트 (PC)를 용융혼합한 PK/PC 블렌드를 제작하였다. PK/PC 블렌드는 비상용성을 보이므로, 우수한 물성을 갖는 블렌드 제조를 위해서는 적절한 상용화제의 도입을 필요로 한다. 먼저, PK/PMMA 블렌드의 상용성 및 두 고분자 사이에 일어날 수 있는 분자 간 상호인력을 확인하였으며, 두 고분자는 부분 상용성이 있음을 확인하였다. 이후, PK 및 PC 모두와 우수한 상용성을 가지는 상용화제 도입을 위하여 메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체를 제조하여 상용화제로 첨가하였으며, 상용화 효과 및 상용화제 함량에 따른 기계적, 형태학적 특성 변화를 확인하였다. 이때, 메틸메타크릴레이트-무수말레인산 공중합체는 자유 라디칼 중합으로 공중합하였다. 상용화제가 도입됨에 따라 PK 내부에 분산된 PC 입자의 크기가 크게 줄어들었으며, 인장물성의 큰 저하 없이 충격강도가 증가하는 것을 확인하였다. 특히, 3 phr의 poly(MMA-co-MA) 함량에서는 PK 대비 최고 35% 향상된 충격강도 값을 보였다. 이러한 상용성과 충격강도의 향상은 poly(MMA-co-MA)가 PK, PC 두 고분자 모두에게 친화력을 가지는 상용화제로써 효과적으로 작용했기 때문이다. 또한 형태학과 충격강도 분석 결과로부터 효과적인 충격강도 향상을 위한 최적의 분산상 입자크기가 존재한다는 것도 확인할 수 있었다. 파괴거동 관찰을 통해 주된 강인화 메커니즘은 집단적인 크레이즈라는 것을 확인함으로써 충격강도 증가의 원인을 규명하였다.

주요어: 폴리카보네이트, 폴리카보네이트, 고분자 블렌드, 상용화제, 충격강도

학번: 2015-22836

## LIST OF TABLES

- Table 1.1. Properties of polyketone.
- Table 1.2. Properties of polycarbonate.
- Table 3.1. Average molecular weight of PMMA and poly(MMA-co-MA) as determined by gel permeation chromatography.

## LIST OF FIGURES

- Figure 1.1. Chemical structure of (a) PK and (b) PC.
- Figure 1.2. Effect of compatibilizer on morphology of polymer blend.
- Figure 1.3. Size range covered by different experimental techniques for the assessment of miscibility.
- Figure 1.4. Effect of poly(MMA-co-MA) on PK/PC blend.  
(a) chemical structure of poly(MMA-co-MA), (b) interaction between PK and PMMA, (c) reaction between MA and a PC hydroxyl end group.
- Figure 2.1. Synthesis of poly(MMA-co-MA).
- Figure 2.2. Experimental procedure of titration.
- Figure 2.3. Geometry of the test specimens: (a) specimen for the tensile test, (b) specimen for the notched Izod impact test, and (c) schematic of the notched Izod impact test.
- Figure 2.4. Scheme of the DN-4PB test specimen: (a) used to evaluate toughening mechanism and (b) used for POM observation.
- Figure 3.1. DSC heating thermograms of PK/PMMA blends with different blend compositions.
- Figure 3.2.  $\tan \delta$  curves of PK/PMMA blends with different blend compositions as function of temperature:  $\nabla$  neat PK;  $\square$  PK/PMMA (80/20);  $\triangle$  PK/PMMA (50/50);  $\circ$  neat PMMA.

- Figure 3.3. SEM micrographs of fractured surface of (a) PK/PC (80/20 wt%) blend and (b) PK/PMMA (80/20 wt%) blend.
- Figure 3.4. FT-IR spectra of PK/PMMA blends with different blend compositions. (a) overall spectra, (b) spectra of the carbonyl group stretching region.
- Figure 3.5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) PMMA and (b) poly(MMA-co-MA) in  $\text{CDCl}_3$ .
- Figure 3.6. FT-IR spectra of PMMA and poly(MMA-co-MA).
- Figure 3.7.  $\tan \delta$  curves as function of temperature:  $\nabla$  neat PK;  $\square$  neat PC;  $\triangle$  uncompatibilized PK/PC;  $\diamond$  PK/PC with 2 phr of poly(MMA-co-MA);  $\circ$  PK/PC with 3 phr of poly(MMA-co-MA).
- Figure 3.8. SEM micrographs of fractured surface of PK/PC blends: (a) with 0.5 phr; (b) 2 phr; (c) 3 phr; (d) 6 phr of PMMA.
- Figure 3.9. SEM micrographs of fractured surface of PK/PC blends: (a) with 0.5 phr; (b) 2 phr; (c) 3 phr; (d) 6 phr of poly(MMA-co-MA).
- Figure 3.10. SEM micrographs of PK/PC blends at high magnification: (a) without compatibilizer; (b) with 2 phr of poly(MMA-co-MA).
- Figure 3.11. Mechanical properties of PK/PC blends as a function of compatibilizer content. (a) young's modulus, (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) Izod impact strength:  $\nabla$  with PMMA;  $\bullet$  with

poly(MMA-co-MA).

Figure 3.12. Stress-strain curve of PK/PC blends with different content of poly(MMA-co-MA):  $\nabla$  uncompatibilized PK/PC;  $\square$  with 0.5 phr;  $\triangle$  1 phr;  $\diamond$  2 phr;  $\circ$  3 phr;  $\star$  6 phr of poly(MMA-co-MA).

Figure 3.13. FT-IR spectra of poly(MMA-co-MA), PK/PC with 6 phr of poly(MMA-co-MA) prepared by solution blending and PK/PC with 6 phr of poly(MMA-co-MA) prepared by melt blending.

Figure 3.14. POM images of the DN-4PB sub-fracture damage zone of PK/PC blends: (a) uncompatibilized PK/PC; (b) with 0.5 phr; (c) 2 phr; (d) 3 phr; (e) 6 phr of poly(MMA-co-MA).



## ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES

BPO	Benzoyl peroxide
DMA	dynamic mechanical analysis
DN-4PB	double-notch four-point-bending
DSC	differential scanning calorimetry
EA	Ethyl acrylate
FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
GPC	gel permeation chromatography
MA	Maleic anhydride
MEHQ	hydroquinone monomethyl ether
MMA	Methyl methacrylate
NMR	nuclear magnetic resonance spectroscopy
PC	Polycarbonate
phr	parts per hundred resin
PK	Polyketone
$\tan \delta$	tangent delta
$T_g$	glass transition temperature
THF	Tetrahydrofuran
UTM	universal testing machine

## 차 례

요 약	i
LIST OF TABLE	ii
LIST OF FIGURES	iii
ABBREVIATIONS AND NOMENCLATURES	vi
차 례	vii
I. 서론	1
1. 연구 배경	1
1.1. 폴리카케톤 (PK)	1
1.2. 폴리카보네이트 (PC)	2
1.3. 고분자 블렌드의 개요	2
1.4. 고분자 블렌드의 상용성	5
1.5. 열가소성수지를 이용한 강인화	6
2. 연구 목적	8
II. 실험	15
1. 시약 및 재료	15
2. 공중합체 합성 및 폴리카케톤 블렌드 제조	16
2.1. Poly(MMA-co-MA)의 합성	16
2.2. 용융혼합법을 이용한 PK/PC 블렌드의 제조	16
3. 분석	18
3.1. PK 와 PMMA 의 상용성 분석	18
3.2. Poly(MMA-co-MA)의 분석	20
3.3. PK/PC 블렌드의 분석	21
III. 결과 및 고찰	30
1. PK/PMMA 블렌드의 상용성	30

2. 합성된 poly(MMA-co-MA)의 특성 -----	36
3. PK/PC 블렌드의 특성 -----	42
3.1. 동역학적 성질 -----	42
3.2. 형태학 (morphology) -----	44
3.3. 기계적 물성 -----	49
3.4. 반응상용화 평가 -----	55
3.5. 파괴기구 -----	57
IV. 결론 -----	59
참고문헌 -----	61
ABSTRACT -----	64

# I. 서론

## 1. 연구 배경

### 1.1. 폴리케톤 (Polyketone)

폴리케톤 (Polyketone, PK)은 대기오염의 주범인 일산화탄소와 올레핀 (에틸렌, 프로필렌)으로 이루어진 친환경 열가소성 고분자 신소재이다. 또한 주 사슬이 모두 탄소로 구성된 유일한 엔지니어링 플라스틱으로 3개의 탄소 사슬 마다 도입된 카르보닐기( $C=O$ )로 인해 결정성을 갖는다. 현재 생산되고 있는 PK는 일산화탄소와 에틸렌의 이원 교대 공중합으로 이루어지는 고강도 섬유 용도의 이원 공중합체와 엔지니어링 플라스틱 용도로 프로필렌을 추가로 사용한 삼원 공중합체 두 가지 종류가 있다. 삼원 공중합체인 PK는 225 °C의 녹는점과 15 °C의 유리전이온도를 가지며 빠른 결정화 속도, 내마모성, 내화학성, 내연료성, 가스차단성, 난연성 등의 우수한 특성을 가진다. 이러한 특성은 나일론 (Polyamide)이나 아세탈 (Polyacetal)과 같은 엔지니어링 플라스틱과 비슷하거나 더 뛰어나기 때문에 이러한 엔지니어링 플라스틱을 대체할 수 있는 물질로 크게 각광받고 있다. 특히 나일론에 비해 내가수분해성이 우수하여 수분에 대한 물성의 변화가 거의 일어나지 않는다는 장점이 있어 수분과 맞닿는 곳의 부품, 내·외장재, 파이프 등의 구조재료에 광범위하게 적용될 수 있다. 하지만 상대적으로 낮은 온도에서 열에 의한 열화 (degradation) 현상이 나타난다는 것과 낮은 내충격성의 문제로 일부 상업적 이용에 제한을 받고 있다. PK가 보다 여러 분야에 사용되기 위해서는 근본적인 열화 현상을 해결하고 내충격성을 향상시키는 것이 가장 필수적으로 고려되어야 할 것이다 [1, 2].

## 1.2. 폴리카보네이트 (Polycarbonate)

폴리카보네이트 (Polycarbonate, PC)는 비스페놀A가 카보네이트 그룹으로 연결되어 있는 방향족 폴리에스테르로, 5대 엔지니어링 플라스틱 중 하나로서 플라스틱 산업에서 폭넓게 사용되는 고분자재료이다. 비스페놀A의 벌크한 분자 구조에 의해 유리전이온도가 약 150 °C에 이르게 되는 높은 내열 온도를 보이며, 카보네이트 그룹의 카보닐기 (carbonyl group)는 회전 운동성이 높아 PC에 유연성과 강인성 (toughness)을 부여한다. 또한 반복 단위에 포함된 벤젠고리의 영향으로 결정화가 되지 않는 무정형 고분자이며, 투명성, 기계적 물성, 전기절연성 등이 매우 우수한 특징을 가지고 있다 [3]. 하지만 표면경도와 내화학적, 내약품성이 좋지 않고, 화학적 분위기에서 사용되는 경우 환경응력균열 (Environmental Stress Cracking, ESC)이 발생한다는 단점이 있다. 따라서 이러한 PC의 단점을 보완하기 위하여 ABS, polyester (PBT 또는 PET), 등과 블렌딩하여 전기전자 및 자동차부품으로 쓰이기도 한다 [4]. 상업적으로 PC를 생산하는 공정에는 크게 계면중합과 용융중합이 있다. 두 공정으로부터 얻어진 최종제품은 거의 비슷한 물성을 갖지만, 일반적으로 열 체류 시 용융중합 PC가 계면중합 PC에 비해 열등한 특성을 보인다. 이는 PC 사슬 말단기의 구조적인 차이가 주요 원인일 것으로 추측되는데, 용융중합 PC의 경우 말단 OH기 (hydroxyl group)의 함량이 상대적으로 높은 특징이 있다. OH 말단기는 낮은 결합에너지로 인해 열화 (degradation)을 촉진할 가능성이 크다.

## 1.3. 고분자 블렌드의 개요

과학기술이 발전함에 따라 고성능 산업소재의 개발이 필요하게 되었으며 이에 따라 금속, 세라믹 등을 대체할 수 있는 경제적이면서 우수한 특성을 가진 고성능 고분자재료에 대한 수요가 날로 증가하고 있다. 고성능 고분자재료

를 개발하기 위한 방법으로 새로운 단일중합체 및 공중합체를 개발하는 방법이 있지만 새로운 고분자의 개발과 상업화는 대개 수년을 필요로 하며 또한 고비용으로써 경제적인 부담이 요구된다. 하지만, 이중 이상의 고분자를 적절하게 혼합하여 재료의 성능을 고도화하는 고분자 블렌드 기술은 새로운 고분자를 개발하는 방법에 비하여 단기간 내에 실용화할 수 있으며, 투자에 따른 위험이 적고, 수요자의 요구에 빠르고 저렴한 가격으로 다양한 물성을 지닌 고분자재료를 만들 수 있다는 장점으로 인해 최근 많은 주목을 받아 왔다. 현재에도 우수한 물성을 갖는 고분자 블렌드를 개발하기 위한 다양한 고분자들의 조합이 연구되고 있다 [5, 6].

고분자 블렌드란 화학적 구조나 물성이 다른 기존의 두 종류 이상의 고분자를 물리적으로 혼합하여 각각의 고분자보다 개선된 물성을 갖는 계를 말하며, 그 최종 물성은 이용된 고분자들의 종류와 조성 그리고 계면 특성 및 형태학에 좌우된다. 이러한 블렌드의 제조법은 크게 용융혼합법(melt blending)과 용액혼합법(solution blending)으로 나눌 수 있다. 용융혼합법은 블렌드 하려고 하는 고분자물질들의 용융온도 이상으로 열을 가해 녹인 후 기계적 힘에 의해 일정한 모폴로지를 가지게 함으로써 새로운 물질을 만드는 것이고, 용액혼합법은 고분자물질들을 용매에 녹여 교반한 뒤 용매를 제거하여 새로운 물질을 얻는 방법이다. 두 방법 모두 장·단점을 가지고 있으나, 산업적 측면에서 물성과 생산성을 동시에 만족시키기 위해서는 용융혼합법의 적용이 필요하다.

고분자 블렌드는 구성 고분자들이 분자 수준까지 섞여 혼합의 정도가 완전히 균일한 상태인 혼화성 (miscible) 계와 그렇지 못한 비혼화성 (immiscible) 계로 나눌 수 있다. 저분자 혼합물과는 달리, 고분자 블렌드에 있어서 혼화성 계는 쉽게 얻을 수 없고 대부분의 경우 비혼화성 계를 보인다. 이는 고분자들이 혼합되는 과정에서 혼합 엔트로피 증가 ( $\Delta S_m$ )가 무시될 수 있을 정도로 매우 작기 때문에 식  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$  으로 나타내어지는 혼합과정의 자유에너지 변화 ( $\Delta G_m$ )가 대부분 0보다 큰 값을 갖게 되어 상분리

를 일으키기 때문이다. 고분자 블렌드가 열역학적으로 혼화성을 갖기 위해서는  $\Delta G_m$ 이 음의 값을 가져야 하는데, 고분자 블렌드의 경우에는  $\Delta G_m$ 에 대한  $\Delta S_m$ 의 기여는 거의 무시되어지므로 혼합 엔탈피 ( $\Delta H_m$ )가 혼화성에 중요한 역할을 하게 된다. 많은 혼화성 고분자 블렌드들이 작용기 사이의 상호작용으로 인한 음의 혼합 엔탈피를 가지는 것으로 알려져 있으며, 이들 고분자 간의 특정 상호작용 (specific interaction)으로는 쌍극자-쌍극자 상호작용, 수소결합 등을 들 수 있다 [7-10]. 대부분의 고분자 블렌드에서 나타나는 고분자들 간의 비혼화성은 블렌드의 기계적인 물성 저하를 초래하기 때문에 고분자 블렌드의 응용범위를 한정시키게 된다. 이러한 고분자 블렌드의 단점을 극복하고 최종적으로 블렌드에 요구되어지는 높은 수준의 물성을 만족시키기 위한 방법으로 상용화제 (compatibilizer)를 사용하여 블렌드의 상용성 (compatibility)을 증가시키는 연구가 수행되어지고 있다 [11].

고분자 블렌드에 사용되어지는 상용화제는 블렌드 시 상용화제가 고분자 성분들과 일으키는 작용 메커니즘에 따라 크게 물리적 상용화제와 화학적 상용화제로 나누어진다. 물리적 상용화제는 각 고분자 성분에 상용성을 나타내는 공중합체의 형태를 띠는 것으로써 블렌드 시에 고분자 간 계면장력을 낮추어 주는 역할을 하여 블렌드의 기계적 물성을 향상시키는 결과를 가져오게 된다. 화학적 상용화제는 물리적 상용화제와 동일하게 공중합체의 형태를 띠고 있으나 무수말레인산 (maleic anhydride)이나 에폭시와 같은 작용기를 가지고 있어 아민기( $-NH_2$ )나 카르복시산기( $-COOH$ )를 가지고 있는 고분자와 용융혼합 시에 화학적 반응을 통해 고분자 간 계면장력을 낮추어 주는 역할을 한다. 이와 같은 상용화제를 이용한 고분자 블렌드의 상용성 향상은 연속상과 분산상의 분산 정도에 매우 밀접하게 연관되어 있으며, 분산상의 형태학을 조절하여 블렌드의 물성을 최적화 시키는데 큰 영향을 끼치게 된다. 따라서 고분자 블렌드에서 상용화제의 역할을 정확히 이해함으로써 적절한 구조를 갖는 상용화제를 설계할 수 있으며, 이를 통해 다양한 물성을 갖는 블렌드 제조가 가능할 것이다 [12].

#### 1.4. 고분자 블렌드의 상용성

고분자 블렌드의 상용성을 높이기 위해 다양한 방법이 연구되어 오고 있다. 앞에서 설명한 혼화성 (miscibility)과 비교하여 이때의 상용성 (compatibility)이란 현상학적인 용어으로써 측정방법의 분해능 (resolution)에 의존하여 다르게 관찰된다. 예를 들면, SEM의 해상력 수준에서는 상용성이 있다고 판단되는 고분자 블렌드가 해상력이 더 높은 SAXS (small-angle X-ray scattering)나 WAXS (wide-angle X-ray scattering) 수준에서는 상용성이 없다고 판단될 수 있다. 따라서 고분자들의 상용성 판단 시에는 다양한 방법을 통해 분석되어야 하며 그 측정방법을 밝혀야만 한다. 혼화성은 앞에서 설명한 바와 같이 열역학적인 관점의 용어으로써  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$  이 되어 구성 성분들이 분자수준으로 혼합이 가능한 것을 말한다. 비혼화성 블렌드라 할지라도 거시적인 입장에서 보았을 때 균일하게 섞여 있고 상업적으로 가치가 있을 경우에는 상용성이 있다고 말하며, 실용적인 범위 내에서는 특정 방법으로 측정될 수 있는 상용성이란 용어를 더 흔히 쓰기도 한다. 상용성은 여러가지 방법에 의해 판단할 수 있다. 혼탁도 (turbidity)를 측정하거나,  $T_g$ 를 측정하는 방법들인 DSC (differential scanning calorimetry), DMA (dynamic mechanical analysis), DEA (dielectric analysis)와 같은 분석 방법을 통해 판단할 수 있으며 NMR, IR과 같은 분광학적 기법, 각종 산란 측정법, 그리고 SEM, TEM과 같이 형태학 (morphology) 분석을 통해 판단하는 방법 등이 있다 (Figure 1.3.). 예를 들어  $T_g$ 를 측정하는 방법으로 상용성을 확인하는 방법은 다음과 같다. 블렌드의  $T_g$ 를 측정하여 이를 블렌드를 구성하는 고분자 성분들 각각의  $T_g$ 와 비교하면, 완전한 상용성이 있는 고분자 블렌드는 각 성분의  $T_g$  값들 중간에 하나의  $T_g$ 가 나타남을 관찰할 수 있다. 특히, 부분적으로 상용성을 나타내는 블렌드의 경우는 각 성분의  $T_g$  값들의 중간을 향하여 조금씩 이동된 두 개의  $T_g$ 가 나타나게 된다 [13].



### 1.5. 열가소성수지를 이용한 강인화

강인성 (toughness)이란 균열 성장 (crack propagation)에 대한 저항성을 나타내는 수치이며 하중을 받는 재료가 갖추어야 할 가장 중요한 특성 중 하나라고 할 수 있다. 강인성은 강인화 (toughening)를 통해 향상시킬 수 있는데 강인화란 균열 성장에 저항하는 능력을 향상시키는 것을 말한다. 많은 고분자가 노치와 같은 결함이 존재하거나 높은 변형 속도를 지닌 충격 하중이 가해질 때에는 취성 파괴가 일어나기 쉬워 낮은 강인성을 나타내기 때문에, 강인성이 향상된 강인화된 고분자 (toughened polymer)의 개발은 고분자의 보다 많은 산업적 이용을 위해 반드시 필요한 연구라 할 수 있다.

강인성은 통상  $G_c$  혹은  $K_{Ic}$  라는 지표로 이용하여 나타낼 수 있는데  $G_c$ 는 파괴 에너지 (fracture energy)로 재료 내부에 균열이 존재할 때 균열이 성장하는 데 필요한 에너지를 의미하며,  $K_{Ic}$ 는 파괴 강인성 (fracture toughness)으로 재료 내에 균열이 발생하여 성장하는 경우 균열선단에서 균열 성장에 저항하는 정도를 의미한다.  $K_{Ic}$ 와  $G_c$ 는 모두 재료 물성치 (material property)로써 재료에 따라 정해진 값을 나타낸다.  $K_{Ic}$  값의 측정법은 매우 다양한 방법들이 있으나 대표적으로 SEN-3PB (single-edge-notch three-point-bending)와 같은 파괴시험에 의해 측정될 수 있으며, 크랙 존재 하에서 크랙 열림 모드 (crack opening mode) 즉, 크랙을 벌려주는 모드로 측정하는 것이 일반적이다. 크랙 열림 모드는 모드 1이라고 하며 따라서  $K_{Ic}$ 는 크랙 열림 모드로 측정되는 파괴 강인성을 나타낸다.  $K_{Ic}$ 의 값을 알고 있다면  $K_{Ic}^2 = EG_c$  관계에 의해  $G_c$ 로의 변환이 가능하다.  $K_{Ic}^2 = EG_{Ic}$ 의 관계식을 통해 모드 1 하중이 균열선단 (crack tip)에 작용하고 단위면적 당 에너지  $G_{Ic}$ 가 균열면 생성에 공급되면 균열이 성장하는 개념으로 생각할 수 있으며,  $G_{Ic}$  혹은  $K_{Ic}$  값이 클수록 균열이 성장하는 데 요구되는 에너지가 증가하고 재료의 파괴 강인성이 증가함을 알 수 있다.

하지만 파괴시험에는 제약이 많기 때문에 이를 대신해 재료의 강인성을

알 수 있는 간단하고 더 일반적인 실험이 충격시험이다. 충격시험에는 여러 가지가 있으나 가장 많이 사용되는 아이조드(Izod), 샤르피(Charpy) 충격시험법이 있으며 낙추 (falling weight) 그리고 인장 (tensile) 충격시험법이 있다. 충격강도와 파괴 강인성의 관계를 보자면 파괴 강인성 값이 큰 재료는 충격강도도 역시 큰 경향이 있다. 하지만  $G_{1c}$  혹은  $K_{1c}$  와 같은 파괴 강인성을 나타내는 값은 앞서 말한 바와 같이 물질에 따라 정해진 재료 물성치이지만, 충격강도는 재료 물성치가 아니며 온도, 시편의 두께, 노치 선단의 곡률반경 등 실험 조건에 따라 달라지는 값을 나타낸다. 따라서 충격강도 값을 나타낼 때에는 반드시 실험 조건을 명시하여야 하며, 어떤 물질의 충격강도가 향상되었다는 결과를 보여주고자 할 때에는 같은 조건에서 실험한 대조군 (control group)의 충격강도 값을 반드시 나타내서 비교하여야 한다.

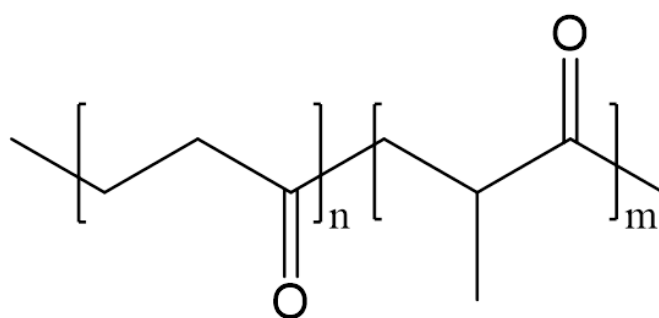
강인화를 시키는 데에는 크게 두 가지 접근법 있다. 첫 번째는 에너지를 소산 (energy dissipation)시키거나 에너지를 흡수하는 부피를 늘려주는 방법이며, 두 번째는 많은 양의 크레이징 (crazing)이나 전단 항복 (shear yielding)이 일어나도록 하여 균열이 진행하지 못하도록 하는 방법이다 [14]. 이를 위해 제 2의 물질을 고분자 매트릭스에 도입하는 방법이 소개되었으며, 제 2의 물질로 고무를 도입하는 고무 강인화 (rubber toughening)와 제 2의 물질로 강인성이 높은 열가소성 고분자를 도입하는 열가소성수지에 의한 강인화 (thermoplastic toughening 또는 rigid-rigid toughening)가 있다. 제 2의 물질로 고무를 도입하는 경우, 고무 도입에 의해 강인성은 향상되는 반면에 고무의 낮은 강도와 탄성률 때문에 강도, 탄성률, 유리전이온도 등의 물성 저하가 일어나게 된다. 따라서 최근에는 탄성률이 비슷한 열가소성 고분자를 제 2의 물질로 혼합하여 다른 물성의 저하 없이 고분자의 강인성을 향상시키려는 연구가 시도되고 있으며, 현재 상용화 되어있는 PC/ABS, PC/PBT, Nylon/PPO 등이 이러한 열가소성수지에 의한 강인화의 예라고 할 수 있다 [15-17].

## 2. 연구 목적

본 연구에서는 PK의 내충격성을 향상시키기 위하여 강인성이 높은 열가소성 고분자인 폴리카보네이트 (PC)와의 블렌드를 제작하고자 하였다. PC는 탄성률, 강도 등의 물성이 좋은 열가소성 엔지니어링 플라스틱 중에 하나로 내충격성이 아주 우수하기 때문에 제 2의 상으로 선택하게 되었다. 하지만 PK와 PC로 제작된 블렌드는 비상용성을 보이기 때문에 상용화제의 도입을 필요로 한다. 기존의 연구 중에 PMMA는 PK와 완전한 상용성을 보이며, 이는 한쪽 혹은 양쪽 고분자의 카보닐 그룹 (carbonyl group)이 관여된 특정 상호작용이 혼합의 구동력 (driving force)으로 작용하기 때문이라는 보고가 있다 [18]. 또한 용융중합 공정에 의해 생산되는 PC의 경우 20 %의 몰 분율로 사슬 말단에 OH기를 지니고 있다고 알려져 있다. 따라서 메틸 메타크릴레이트 (methyl methacrylate, MMA)는 PK와 상호작용을 할 수 있는 부분이 되고 무수말레인산 (maleic anhydride, MA)은 용융압출 중 PC 말단의 OH기와 화학반응에 의해 PC와 상호작용을 할 수 있는 부분이 될 것이라 판단하여 MMA와 MA의 공중합체 (poly(MMA-co-MA))를 상용화제로 도입하여 PK와 PC의 상용성을 높이려고 하였다.

따라서 본 연구에서는 블렌드 제작에 앞서 PK와 PMMA 상용성을 형태학과  $T_g$ 를 측정하는 방법들인 DSC, DMA를 통해 밝히고자 하였으며, 이에 기반하여 MMA와 MA의 랜덤 공중합체를 자유라디칼 중합을 통해 합성하였다. 또한 합성된 공중합체를 상용화제로 사용한 블렌드를 제작하여 제작된 블렌드의 기계적 물성과 형태학을 분석하였다. 마지막으로, double notch를 넣은 4점 굽힘 시편 제작 후 DN-4PB (double-notch four-point-bending) 시험을 통해 강인화된 블렌드의 균열선단에서의 파괴거동을 관찰하였다.

(a)



(b)

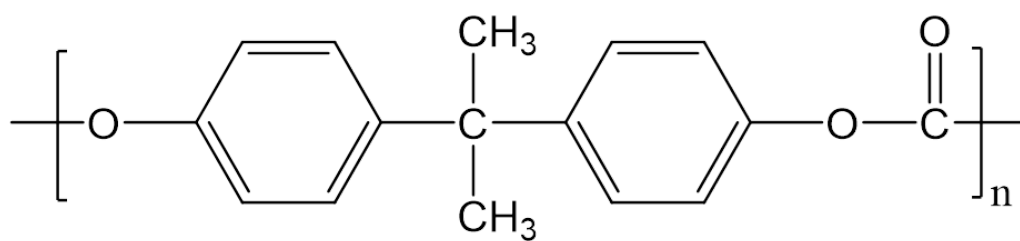


Figure 1.1. Chemical structure of (a) PK and (b) PC.

Table 1.1. Properties of polyketone.

Property	Test Method	Value	Unit
Density	ASTM D792	1.24	g/cm <sup>3</sup>
Melt flow index (at 240 °C, 2.16 kg)	ASTM D1238	60	g/10min
Tensile strength	ASTM D638	60	MPa
Flexural strength	ASTM D790	58	MPa
Charpy notched impact strength	ISO 179/1eA	9	kJ/m <sup>2</sup>
Melting temperature	ASTM D3418	225	°C

Table 1.2. Properties of polycarbonate.

Property	Test Method	Value	Unit
Density	ASTM D792	1.20	g/cm <sup>3</sup>
Melt flow index (at 300 °C, 1.2 kg)	ASTM D1238	15	g/10min
Tensile strength	ASTM D638	630	kgf/cm <sup>2</sup>
Flexural strength	ASTM D790	920	kgf/cm <sup>2</sup>
Izod notched impact strength (1/8 ")	ASTM D256	75	kg·cm/cm
Heat deflection temperature (4.6 kgf/cm <sup>2</sup> )	ASTM D648	141	°C

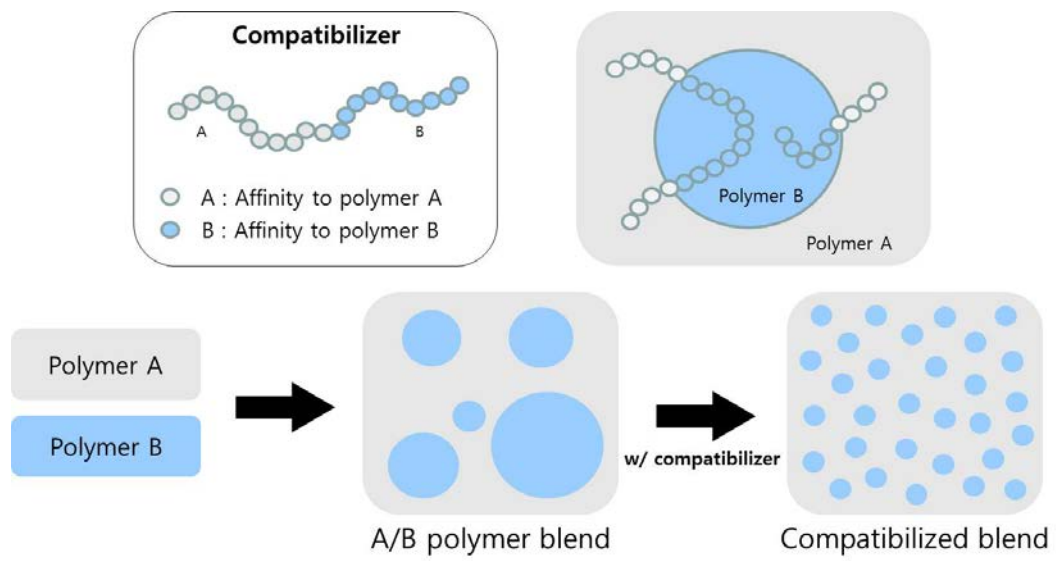


Figure 1.2. Effect of compatibilizer on morphology of polymer blend.

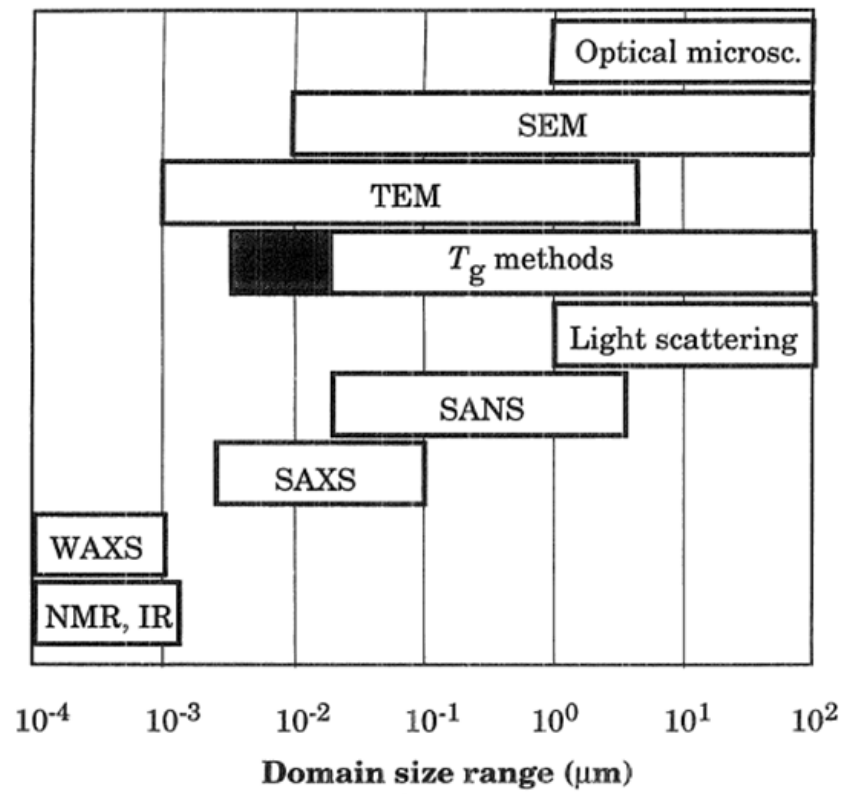
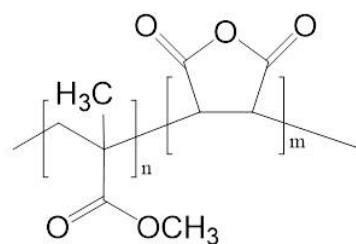


Figure 1.3. Size range covered by different experimental techniques for the assessment of miscibility.

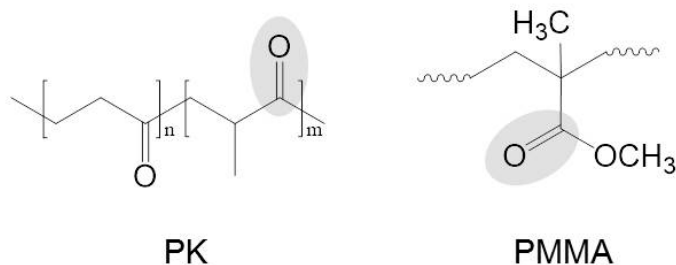


**(a)**



**(b)**

dipole-dipole interaction



**(c)**

covalent bonding

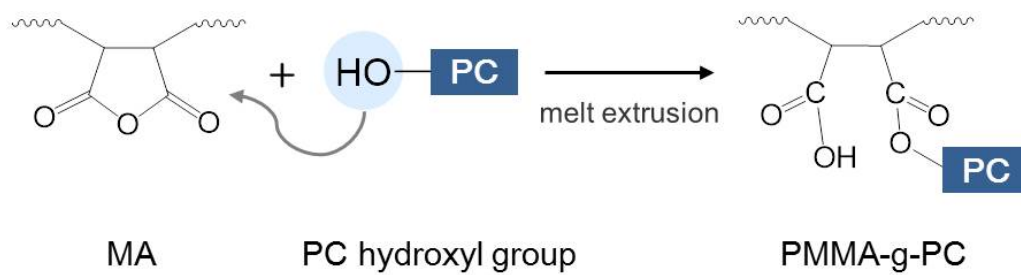


Figure 1.4. Effect of poly(MMA-co-MA) on PK/PC blend.

(a) chemical structure of poly(MMA-co-MA), (b) interaction between PK and PMMA, (c) reaction between MA and a PC hydroxyl end group.

## II. 실험

### 1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 Polyketone (PK, Hyosung, M330A grade)은 6 mol%의 propylene 단량체를 포함하고 있는 ethylene-propylene-carbon monoxide 삼원공중합체 (terpolymer)이다. PK의 밀도는 1.24 g/mL, 유리전이온도와 용융온도는 각각 약 20 °C, 225 °C 이며, 용융 흐름 지수 (melt flow index)는 60 g/10min (at 220 °C, 2.16 kg) 이다. Polycarbonate (PC, Lotte Chemical, PC-1150 grade)는 밀도가 1.24 g/mL, 유리전이온도는 약 160 °C, 용융 흐름 지수 (melt flow index)는 15 g/10min (at 300°C, 1.2kg) 인 것을 사용하였다. 상용화제로 사용한 poly(MMA-co-MA)을 합성하기 위해 단량체로 methyl methacrylate (MMA, Sigma Aldrich, 99%)와 maleic anhydride (MA, Sigma Aldrich, 99%)를 사용하였으며, 공중합체의 해중합 (depolymerization)을 방지하기 위하여 ethyl acrylate (EA, Sigma aldrich, 99%)를 소량 사용하였다. 개시제 (initiator)로는 benzoyl peroxide (BPO, Sigma Aldrich, 75%), 용매로는 toluene (Daejung Chemicals, 99.9%)을 사용하였다. MMA와 EA에 중합방지제 (inhibitor)로 포함된 hydroquinone monomethyl ether (MEHQ)를 제거하기 위해 알루미나 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Acros Organics, 50-200 μm)를 사용하였다.

## 2. 공중합체 합성 및 폴리케톤 블렌드 제조

### 2.1. Poly(MMA-co-MA)의 합성

본 실험에서는 자유라디칼 중합 중 용액 중합 방법을 통해 poly(MMA-co-MA)을 합성하였다 [19]. 먼저, 두 단량체인 MMA는 70 g, MA는 20 g을 사용하였으며, EA는 2 mL, 개시제인 BPO는 1 g, 용매인 톨루엔은 300 mL를 사용하여 둥근 플라스크에 투입하였다. 이때 MMA와 EA는 중합방지제인 MEHQ 제거를 위해 알루미늄으로 채워진 컬럼을 통과시킨 후 사용하였다. 투입 후 중합반응을 시작하기 전에 상온에서 질소 퍼징 (purging)을 하여 둥근 플라스크 내부에 있는 산소를 모두 제거하였다. 산소는 억제 상수 (inhibition constant)가 매우 커 중합반응의 강력한 중합억제제로 작용하므로 산소를 제거하지 않은 상태로 중합을 하면 고분자량의 생성물을 얻기 힘들다. 질소 퍼징 후, 80 °C의 온도에서 18시간 동안 충분히 중합반응을 진행하였다. 반응 종료 후, 중합반응에서 얻어진 고분자를 분말상으로 얻기 위하여 과량의 메탄올 상에서 침전 반응을 진행하였다. 고분자가 녹아있는 용액을 교반되고 있는 과량의 메탄올 상에 서서히 부어주면 침전 반응에 의해 고운 분말의 poly(MMA-co-MA) 고분자를 얻을 수 있게 된다. 이후, 미반응 단량체들을 충분히 제거하기 위하여 얻어진 분말 형태의 고분자를 tetrahydrofuran (THF)에 충분히 녹인 후 다시 과량의 메탄올 상에서 재침전 반응을 진행하였다. 이렇게 얻어진 고운 분말의 공중합체를 40 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 최종 생성물을 얻었다.

### 2.2. 용융혼합법을 이용한 PK/PC 블렌드의 제조

PK/PC 블렌드는 이축압출기 (Bautek, BA-19, L/D=40,  $\Phi$ =19 mm)를

이용한 용융혼합법을 통해 제조되었다. 이때, 압출 조건은 스크류 속도가 200 rpm, 토출량은 5 kg/h 이었으며, 압출기 내부에서의 체류시간은 약 1분이었다. 블렌드에 사용된 모든 물질들은 50 °C의 컨벡션 오븐에서 6시간 동안 건조 후 사용하였다. 블렌드의 조성비는 연속상인 PK를 80 wt%, 분산상인 PC를 20 wt%의 함량으로 고정하였으며, 여기에 상용화제인 poly(MMA-co-MA)를 각각 0.5, 1, 2, 3, 6 wt%의 함량으로 첨가하였다. 조성비에 맞게 배합된 블렌드의 각 성분들은 상온에서 수동으로 섞어 준 뒤에 압출기 호퍼에 투입하였다. 압출기는 원료공급부 (feed zone), 압축부 (compression zone), 혼합부 (mixing zone), 다이 (die) 이렇게 네 개의 구역으로 나눌 수 있으며, 원료공급부를 시작으로 다이까지 각 구역의 온도는 270/270/270/265 °C 이었다. 압출 후 얻어진 블렌드는 pelletizing하여 펠렛 형태로 만든 다음 50 °C의 컨벡션 오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

### 3. 분석

#### 3.1. PK와 PMMA의 상용성 분석

##### 3.1.1. 전계 방사형 주사전자현미경 (Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

PK와 PMMA의 상용성 판단을 위해 PK/PMMA 블렌드의 형태학을 분석하였으며, 그 결과를 PK/PC 블렌드의 형태학과 비교하였다. SEM 관찰을 위한 시편은 다음과 같은 과정을 통해 준비하였다. 먼저, 사출성형된 PK/PMMA 블렌드 시편에 면도날로 미리 균열을 만들어 둔 다음, 이 시편을 액체 질소에 담가 냉각해준 뒤 파단 시켰다. 파단 시킨 후, 분산상인 PMMA의 입자크기와 형태를 명확히 관찰하기 위해 아세톤에 담군 상태로 30분 동안 초음파처리를 하여 PMMA 분산상을 제거하였다. 이후, 시편을 용매로부터 거르고 시편에 남아있는 잔존 용매를 제거하기 위해 60 °C의 진공오븐에서 4시간 동안 건조하였다. 사용한 기기는 JEOL사의 JSM-6701F 모델이며, SEM 측정을 위해 파단면의 표면을 백금으로 코팅한 후 가속전압 10 kV의 조건에서 파단면을 관찰하였다.

##### 3.1.2. 동적기계분석기 (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)

일반적으로 두 고분자 간에 상용성이 있다면 블렌드 하였을 경우 각 고분자의  $T_g$  변화를 관찰할 수 있다. PK/PMMA 블렌드의 조성에 따른  $T_g$  변화를 관찰하기 위해 DMA를 사용하여 Tan delta 값을 확인하였다. 사용한 기기는 Mettler toledo 사의 DMA/SDTA861e 모델이며, DMA 측정을 위해 길이 63.5 mm 폭 12.7 mm 두께 3.2 mm의 치수를 갖는 시편을 사출성형으로 제

작하였다. PK와 PMMA의  $T_g$ 를 고려하여 온도 구간은  $-50 \sim 150$   $^{\circ}\text{C}$ 로 하였으며 1 Hz의 일정한 진동수로 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도를 유지하면서 각 샘플의 저장 탄성률과 손실 탄성률을 측정하였다.  $\tan \delta$  값은 손실 탄성률을 저장 탄성률로 나누어준 값으로,  $\tan \delta$ 의 peak값을 통해  $T_g$ 를 결정하였다.

### 3.1.3. 시차주사열량법 (Differential scanning calorimetry, DSC)

PK/PMMA 블렌드의 조성에 따른  $T_g$  변화를 관찰하기 위해 시차주사열량계 (TA Instrument, DSC-Q1000)를 사용하였다. DSC 분석을 위해  $7 \pm 0.5$  mg의 시료를 정량한 후 알루미늄 팬에 넣어 분석용 시편을 제작하였다. DSC 분석은  $-50 \sim 150$   $^{\circ}\text{C}$ 의 온도구간에서 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 및 냉각 속도로 하였으며 승온-냉각-승온 이렇게 총 1.5 cycle로 프로그램을 지정하여 분석을 실시하였다. 시료의 열이력이 제거된 상태에서 보기 위해 두 번째 스캔으로부터 나온 결과를 이용하여  $T_g$ 를 관찰하였다.

### 3.1.4. 푸리에변환 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR Spectroscopy)

PK와 PMMA, 두 고분자의 상용성에 원인이 되는 특정 상호작용을 확인하기 위해서 FT-IR 분석을 실시하였다. 분석용 시편은 사출성형된 PK/PMMA 블렌드 시편을 이용하였다. Thermo Scientific사의 Nicolet 6700 모델을 사용하였으며, ATR (Attenuated Total Reflection) 모드로 분해능은  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 스캔 수는 32의 측정 조건으로 하여 wavenumber  $650 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 스펙트럼을 측정하였다. ATR 모드에서 ATR cell은 ZnSe/Diamond 결정을 사용하였다.

### 3.2. Poly(MMA-co-MA)의 분석

#### 3.2.1. 핵자기 공명 분광법 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR Spectroscopy)

2.1.절에서 합성한 poly(MMA-co-MA)이 올바르게 합성되었는지 확인하기 위해 핵자기 공명 분광기를 사용하여  $^1\text{H}$  NMR 분석을 하였다. Bruker사의 Avance III 400 FT-NM 모델을 사용하였으며 400 MHz로 실험을 진행하였다. poly(MMA-co-MA)을 녹이기 위해  $\text{CDCl}_3$ 를 용매로 사용하였으며, TMS (tetramethylsilane)를 기준물질로 사용하였다.

#### 3.2.2. 푸리에변환 적외선 분광법 (FT-IR)

푸리에변환 적외선 분광기를 이용하여 2.1.절에서 합성한 poly(MMA-co-MA)이 올바르게 합성되었는지 확인하였다. Thermo Scientific사의 Nicolet 6700 모델을 사용하였으며, ATR (Attenuated Total Reflection) 모드로 분해능은  $4\text{ cm}^{-1}$ , 스캔 수는 32의 측정 조건으로 하여 wavenumber  $650 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 스펙트럼을 측정하였다. ATR 모드에서 ATR cell은 ZnSe/Diamond 결정을 사용하였다.

#### 3.2.3. 적정 (titration)

합성된 공중합체에 포함된 MA의 중량비를 정량적으로 확인하기 위해 적정 방법을 사용하였다. 먼저, 200 mL의 클로로포름 ( $\text{CHCl}_3$ ) 용액에 1 g의 공중합체와 1 mL의 물을 첨가한 후  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 8시간 동안 교반하였다. 이 과정에서 MA 부분이 가수분해 되어 두 개의 카르복시산 (carboxylic

acid) 작용기가 생기게 된다. 이후, 지시약으로 페놀프탈레인을 첨가하고 0.1 M의 KOH 표준용액을 서서히 떨어뜨리며 적정을 하였다. 중화점에 도달될 때까지 소모된 KOH의 부피량을 환산하여 공중합체에 포함된 MA의 함량을 계산하였다.

#### 3.2.4. 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

분자량 ( $M_n$ ,  $M_w$ )와 다분산지수 (polydispersity index, PDI)를 분석하기 위해 GPC를 이용하였다. Waters 515 HPLC 펌프와 PLgel 5.0  $\mu$ m guard, MIXED-C, MIXED-D가 포함된 세 개의 컬럼으로 구성된 GPC 기기를 사용하였다.

### 3.3. PK/PC 블렌드의 분석

#### 3.3.1. 전계 방사형 주사전자현미경 (SEM)

블렌드의 형태학을 SEM을 통해 관찰하였다. SEM 관찰을 위한 시편은 다음과 같은 과정을 통해 준비하였다. 먼저, 충격시험용 직사각형 모양의 시편에 면도날로 미리 균열을 만들어 둔 다음, 이 시편을 액체 질소에 담가 냉각해준 뒤 파단 시켰다. 파단 시킨 후, 분산상인 PC의 입자크기와 형태를 명확히 관찰하기 위해 THF에 담군 상태로 30분 동안 초음파처리를 하여 PC 분산상을 제거하였다. 이후, 시편을 용매로부터 거르고 시편에 남아있는 잔존 용매를 제거하기 위해 60 °C의 진공오븐에서 4시간 동안 건조하였다.

SEM을 통해 상용화제인 poly(MMA-co-MA)의 블렌드 내 위치를 확인하기 위해 위와 같은 과정으로 파단된 시편을 이용하였다. 다음으로,



poly(MMA-co-MA)만 선택적으로 녹여내기 위해 아세톤에 담군 상태로 30 분 동안 초음파처리를 하였다. 이후, 시편을 용매로부터 거르고 시편에 남아 있는 잔존 용매를 제거하기 위해 60 °C의 진공오븐에서 4시간 동안 건조하였다.

사용한 기기는 JEOL사의 JSM-6701F 모델이며, SEM 측정을 위한 모든 시편은 파단면의 표면을 백금으로 코팅한 후 가속전압 10 kV의 조건에서 파단면을 관찰하였다.

### 3.3.2. 동적기계분석기 (DMA)

상용화제 첨가에 의한 PK/PC 블렌드의 상용성 증가를 확인하기 위하여 DMA를 사용하여  $T_g$ 를 확인하였다. 사용한 기기는 Mettler toledo 사의 DMA/SDTA861e 모델이며, DMA 측정을 위해 길이 63.5 mm 폭 12.7 mm 두께 3.2 mm의 치수를 갖는 사출성형 시편을 이용하였다. PK와 PC의  $T_g$ 를 고려하여 온도 구간은 -50 ~ 200 °C로 하였으며 1 Hz의 일정한 진동수로 2 °C/min의 승온 속도를 유지하면서 각 시편의 저장 탄성률과 손실 탄성률을 측정하였다.  $\tan \delta$  값은 손실 탄성률을 저장 탄성률로 나누어준 값으로,  $\tan \delta$ 의 peak값을 통해  $T_g$ 를 결정하였다.

### 3.3.3. 인장시험

인장물성과 충격강도를 측정하기 위한 시편 제작을 위하여 왕복스크류(reciprocating) 방식의 사출성형기 (Boy Machines Inc., Boy 12A)를 이용하였다. 인장시험용 시편은 ASTM D638 Type 5의 규격에 따라 총길이 63.5 mm, 좁은폭 3.18 mm, 두께 3.2 mm로 제작하였다. 시편의 모양과 치수를 Figure 2.3.(a)에 나타내었다. 제작된 인장 시편들로 인장물성을 측정하기 위하여 만능재료시험기 (UTM, Lloyd, LR10K)를 이용하였다. 측정방법은

ASTM D638을 따랐으며, 10 mm/min의 cross-head speed와 25 °C, 50 RH%의 환경 하에서 측정하였다. 상용화제 함량별 블렌드마다 각각 5개의 시편을 측정하여 평균값을 사용하였으며, 인장탄성률 (young's modulus), 인장강도 (tensile strength), 파단신율 (elongation at break) 값을 구하였다.

#### 3.3.4. 아이조드 충격시험

아이조드 충격시험법은 시편에 노치를 만든 후, 시편의 아래쪽을 지지대로 고정하고 시계추와 같이 흔들리는 망치의 타격에 의해서 시편을 파괴하는 시험법이다. 시편을 파괴시킨 망치의 최고 높이를 측정하여 그 위치에너지 차이로부터 파단 시 흡수된 에너지를 측정하게 된다.

아이조드 충격시험용 시편은 ASTM D256 규격에 따라 길이 63.5 mm, 폭 12.7 mm, 두께 3.2 mm로 제작하였다. 그 후, 0.25 mm 반경의 노치 커터를 갖는 Tinius-Olsen Model 899 전자동 플라스틱 절단기를 이용하여 깊이 2.54 mm, 노치각도 45°의 V노치를 생성하였다. 시편의 모양과 치수를 Figure 2.3.(b)에 나타내었다.

아이조드 충격강도를 측정하기 위해 Tinius-Olsen Model 92T 충격 시험기를 사용하여 시험을 수행하였다 (Figure 2.3.(c)). 무게가 2.085 kgf 인 망치를 이용하였으며, 망치의 초기각은 135°, 공진각은 133.5°로 하였다. 충격시험은 상온에서 진행하였으며, 상용화제 함량별 블렌드마다 각각 15개의 시편을 측정하여 평균값을 사용하였다. 충격강도 값은 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$IS = \frac{R \times W}{T} \left[ \left\{ \cos\left(\frac{\pi \times \theta}{180^\circ}\right) - \cos\left(\frac{\pi \times I}{180^\circ}\right) \right\} - \frac{I + \theta}{I + F} \left\{ \cos\left(\frac{\pi \times F}{180^\circ}\right) - \cos\left(\frac{\pi \times F}{180^\circ}\right) \right\} \right]$$

IS: 충격강도 (J/m)

$R$ : 충격 중심의 거리 (cm)

$W$ : 망치의 무게 (kgf)

$T$ : 시편 두께 (mm)

$\theta$  : 파괴 후의 각도 ( $^{\circ}$ )

$I$ : 초기각도 ( $^{\circ}$ )

$F$ : 공진각도 ( $^{\circ}$ )

### 3.3.5. 푸리에변환 적외선 분광법 (FT-IR)

용융압출 될 때 poly(MMA-co-MA)의 MA와 PC 말단의 OH기 사이에 일어나는 화학반응을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 수행하였다. 분석용 시편은 사출성형된 블렌드 시편을 이용하였다. Thermo Scientific사의 Nicolet 6700 모델을 사용하였으며, ATR (Attenuated Total Reflection) 모드로 분해능은  $4\text{ cm}^{-1}$ , 스캔 수는 32의 측정 조건으로 하여 wavenumber  $650 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 스펙트럼을 측정하였다. ATR 모드에서 ATR cell은 ZnSe/Diamond 결정을 사용하였다.

### 3.3.6. 2노치-4점 굽힘 시험 (double-notch four-point-bending, DN-4PB)

2노치-4점 굽힘 시험용 시편을 제작하기 위해 충격시험용 시편과 같은 모양, 같은 치수의 시편을 이용하였다. 이러한 시편에 0.25 mm 반경의 노치 커터를 갖는 Tinius-Olsen Model 899 전자동 플라스틱 절단기를 이용하여 깊이 2.54 mm, 노치각도  $45^{\circ}$ 의 V노치 두 개를 생성하였다. 두 노치 사이의 간격은 10 mm 이다. 그 다음, 액체질소에 온도 평형이 될 때까지 담근 면도날을 이용하여 두 노치 부분에 같은 길이의 날카로운 균열 (sharp cracks)을 생성시켰다. DN-4PB 시편의 자세한 치수 및 형상은 Figure 2.4.에 나타내었

다. DN-4PB 시험은 만능재료시험기에서 1 mm/min의 Cross-head speed로 준정적 하중 (quasi-static loading)을 부하하여 실시되었다. 먼저 파단된 균열 면은 버리고, 반대편, 즉 파괴가 일어나기 전에 내부적으로 미소한 균열 진전을 포함하는 균열선단 (crack tip)의 손상면 (damage zone)을 균열 진전 방향을 따라 조심스럽게 채취하였다. 이때, 시편의 중앙부 부분이 광학현미경 관찰을 위한 박편 시험편으로 준비된다. 이를 위해 채취한 균열선단의 손상면을 에폭시 수지로 고정시키고 두께방향으로 연마하여 약 50 ~ 80  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 가진 박편으로 만들었다. 만들어진 박편 시편은 광학현미경 (Optical microscope, Leica, Leitz LABORLUX 12 POL S)을 이용하여 관찰하였다. 연마는 두 단계로 진행하였으며, 사포 (SiC paper)로 그라인딩 후 0.3  $\mu\text{m}$  알루미나 현탁액 (suspension)을 이용하여 미세 연마하였다.

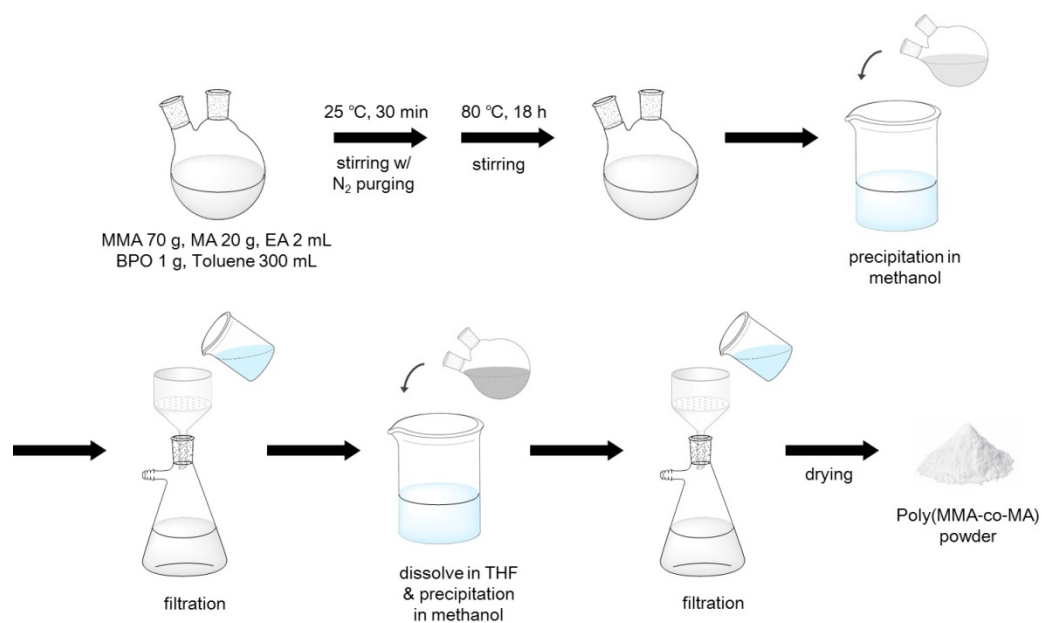


Figure 2.1. Synthesis of poly (MMA-co-MA).

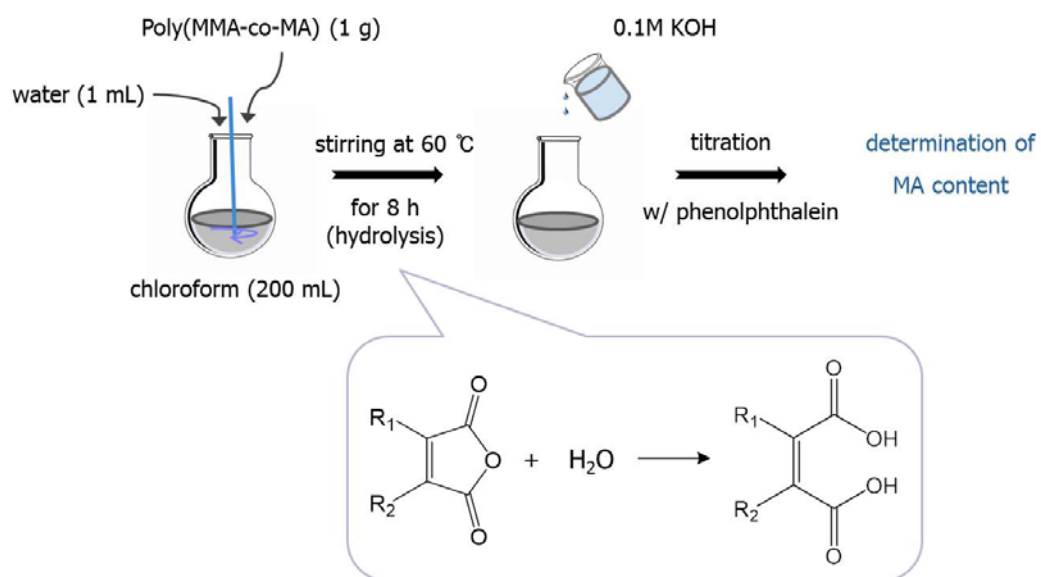
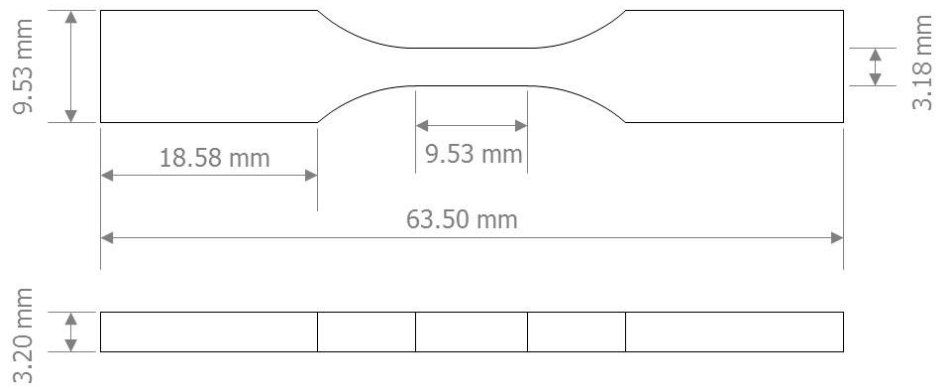
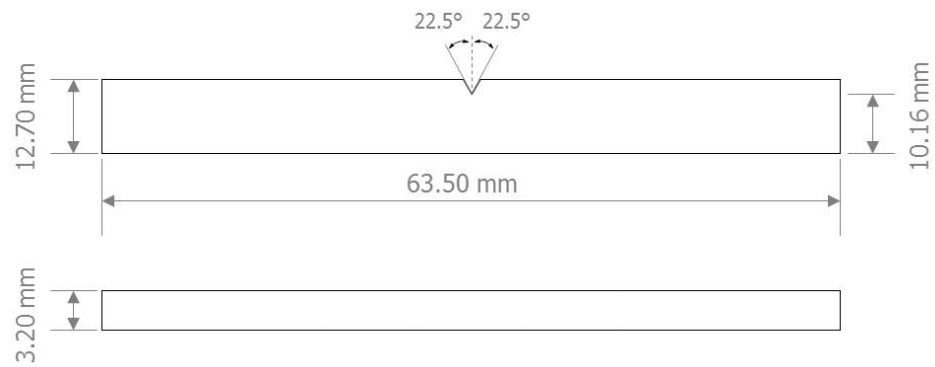


Figure 2.2. Experimental procedure of titration.

(a)



(b)



(c)

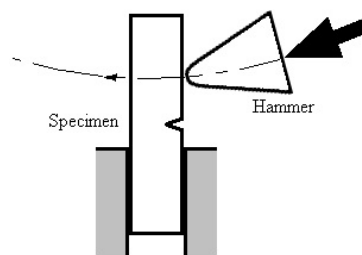
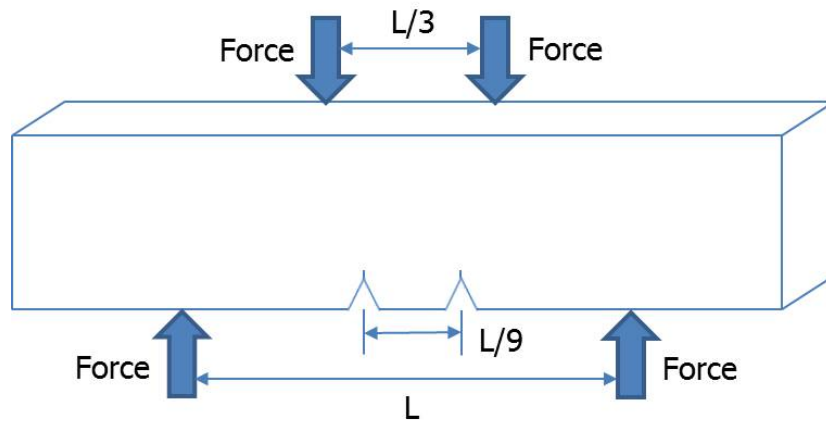


Figure 2.3. Geometry of the test specimens: (a) specimen for the tensile test, (b) specimen for the notched Izod impact test, and (c) schematic of the notched Izod impact test.

(a)



(b)

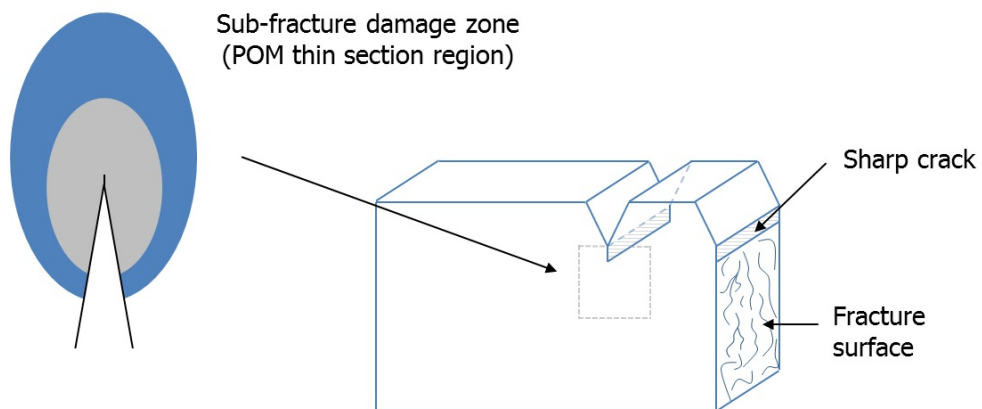


Figure 2.4. Scheme of the DN-4PB test specimen: (a) used to evaluate toughening mechanism and (b) used for POM observation.



### III. 결과 및 고찰

#### 1. PK/PMMA 블렌드의 상용성

PK와 PMMA의 상용성을 알아보기 위해 DSC와 DMA 분석을 통해  $T_g$ 를 측정하였다. 조성별 PK/PMMA 블렌드의 DSC 측정 결과를 Figure 3.1.에 나타내었다. DSC 상에서 반결정성 고분자인 PK의  $T_g$ 를 명확히 볼 수 없었지만, 무정형 고분자인 PMMA의 경우 105 °C에서  $T_g$ 가 관찰되었다. PK/PMMA 블렌드에서는 PMMA의  $T_g$ 가 저온으로 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, PK의 경우  $T_g$ 가 약간 고온으로 이동하는 경향성만을 확인할 수 있었다.

DMA 분석에서는 보다 명확하게 각 고분자의  $T_g$ 를 관찰할 수 있었다. 조성별 PK/PMMA 블렌드의 DMA 측정 결과를 Figure 3.2.에 나타내었다. 순수한 PK의 경우 18 °C에서, 순수한 PMMA의 경우 121.6 °C에서 각각 하나의  $T_g$ 가 관찰이 되었다. PK/PMMA 블렌드에서는 두 개의  $T_g$ 가 관찰되었는데 PK의  $T_g$ 는 PMMA가 도입됨에 따라 약간 고온으로 이동하였으며, PMMA의  $T_g$ 는 PK가 도입됨에 따라 약간 저온으로 이동하였다. 일반적으로 두 고분자 간 완전한 상용성이 있을 경우, 블렌드 시에는 각 성분들의  $T_g$  사이에 하나의  $T_g$ 가 나타나야 하며, 상용성이 없다면 각 성분들의  $T_g$ 가 변하지 않은 채로 두 개의  $T_g$ 가 나타나야 한다. PK/PMMA 블렌드계에서 조성에 따라 두 고분자의  $T_g$ 가 조금씩 이동하였다는 것은 PK와 PMMA는 부분적인 상용성이 있다는 것을 나타내며, 이는 두 물질을 혼합하였을 때 두 고분자 사이에 특정한 상호작용이 존재한다는 것을 뜻한다.

고분자 블렌드의 상용성은 SEM, TEM을 이용하여 형태학을 관찰함으로써도 판단할 수 있다. PK/PMMA 블렌드의 SEM 이미지를 PK/PC 블렌드의 SEM 이미지와 비교하여 Figure 3.3.에 나타내었다. 비상용성 PK/PC 블렌드의 경우 연속상과 분산상의 뚜렷한 상의 경계가 관찰되며 분산상인 PC 입자

의 크기가 평균 5  $\mu\text{m}$  근방의 큰 분산상 입자크기를 보였다. 이는 PK/PC 블렌드가 충분히 섞이지 못하여 분산상 입자의 응집에 의한 상분리가 일어난 결과라고 할 수 있다. 반면에 PK/PMMA 블렌드의 경우 연속상과 분산상의 불분명한 경계가 관찰되며 분산상인 PMMA 입자가 submicron 수준으로 작고 고루 분산되어있는 형태학을 보였다. 이러한 SEM 분석 결과를 통해서도 역시 PK와 PMMA 두 고분자가 부분적인 상용성이 있음을 알 수 있었다.

이러한 두 고분자 사이의 특정 상호작용을 규명하고자 FT-IR 분석을 하였으며, Figure 3.4.에 조성 변화에 따른 PK/PMMA 블렌드의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 순수한 PK의 스펙트럼은  $1690\text{ cm}^{-1}$ 에서 카보닐 그룹 ( $\text{C}=\text{O}$ )에 의한 신축 진동 밴드를 보여준다. 일반적인 자유 카보닐 (free carbonyl) 그룹에 의한 흡수 밴드는  $1710\text{ cm}^{-1}$  이상에서 나타나게 되는데, PK의 카보닐 그룹에 의한 흡수 밴드가 비정상적으로 낮은 파수에서 나타나게 되는 이유는 PK 고분자 사슬에 존재하는 카보닐 그룹 간의 쌍극자-쌍극자 상호작용 때문이다. 순수한 PMMA의 스펙트럼의 경우  $1728\text{ cm}^{-1}$ 에서 MMA의 카보닐 그룹에 의한 신축 진동 밴드를 보여준다. 블렌드의 조성이 변함에 따라 PK와 PMMA의 주요 작용기인 카보닐 그룹에 의한 흡수 밴드에서의 스펙트럼 변화를 확인한 결과, PK의 경우 PMMA의 함량이 증가함에 따라서 카보닐 그룹에 의해서 나타나는 흡수 밴드가  $5\text{ cm}^{-1}$  정도 위로 이동하여  $1695\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 확인하였다. 또한 PMMA의 경우 PK의 함량이 증가함에 따라서 카보닐 그룹에 의해서 나타나는 흡수 밴드가  $3\text{ cm}^{-1}$  정도 아래로 이동하여  $1725\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 확인하였다. 흡수 피크의 이동으로 보아 두 고분자의 카보닐 그룹 사이에 상호작용이 있는 것으로 판단되며, 이와 같은 현상은 PK의 다른 연구 결과에도 보고된 바 있다 [20]. 결과적으로 FT-IR 분석을 통해 PK와 PMMA의 부분상용성은 두 고분자의 카보닐 그룹 간의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 기인하는 것이라 판단된다.

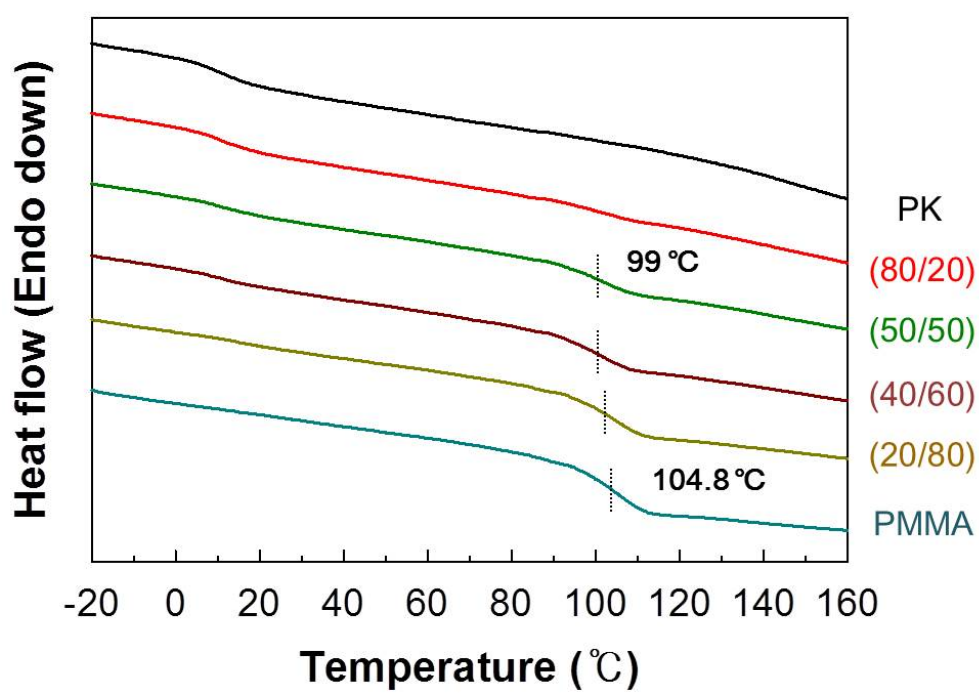


Figure 3.1. DSC heating thermograms of PK/PMMA blends with different blend compositions.

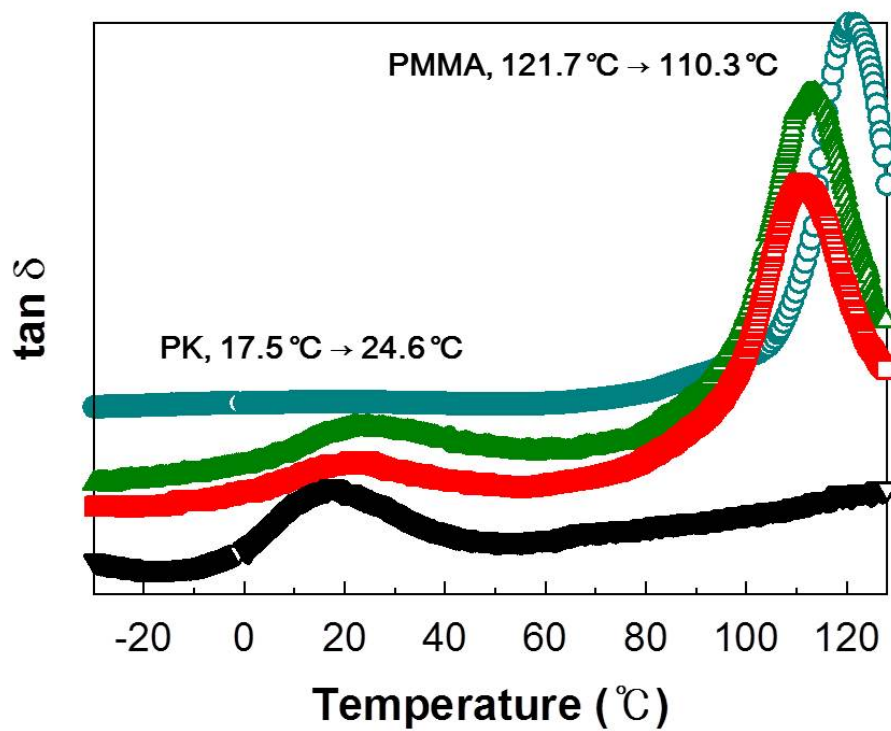


Figure 3.2.  $\tan \delta$  curves of PK/PMMA blends with different blend compositions as function of temperature:  $\nabla$  neat PK;  $\square$  PK/PMMA (80/20);  $\triangle$  PK/PMMA (50/50);  $\bigcirc$  neat PMMA.

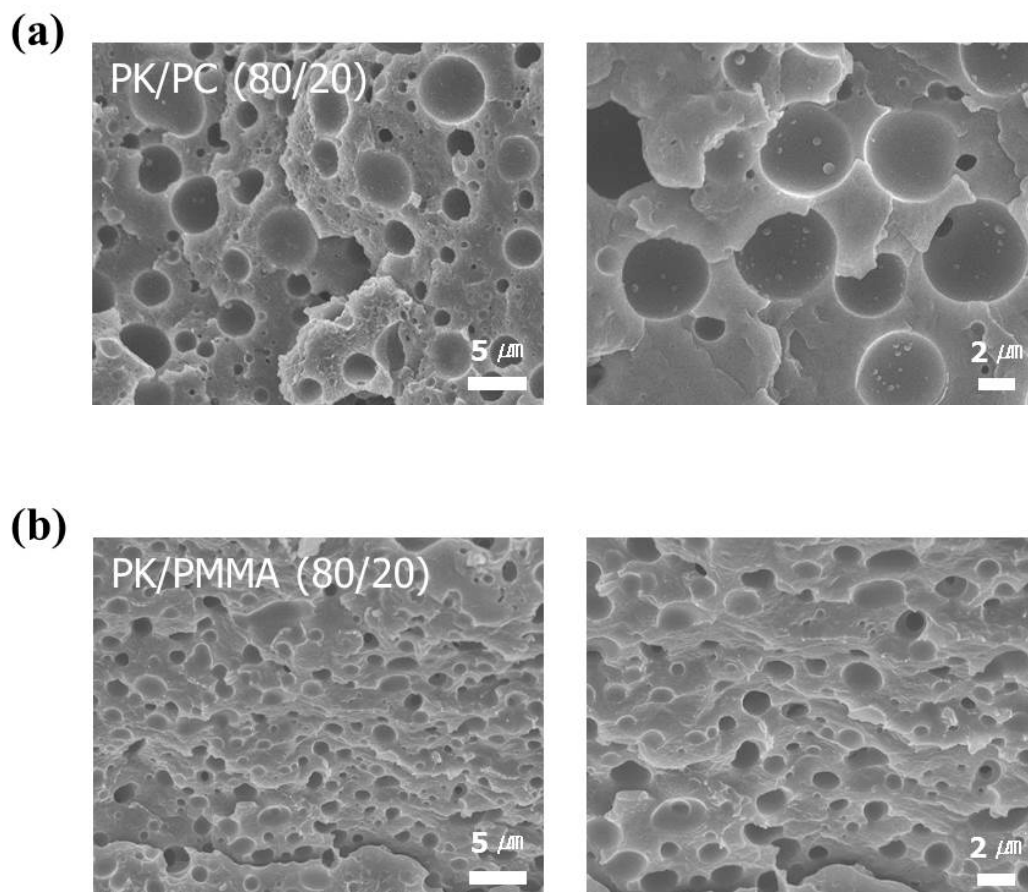


Figure 3.3. SEM micrographs of fractured surface of (a) PK/PC (80/20 wt%) blend and (b) PK/PMMA (80/20 wt%) blend.

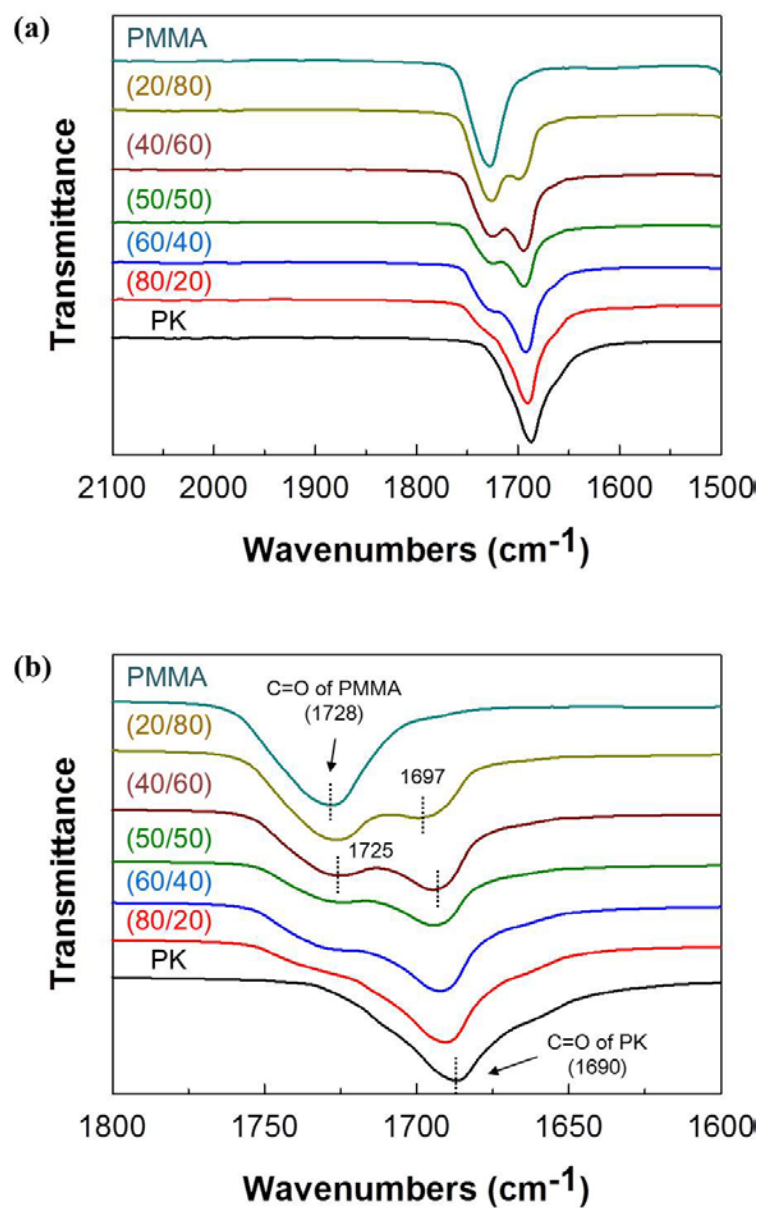


Figure 3.4. FT-IR spectra of PK/PMMA blends with different blend compositions. (a) overall spectra, (b) spectra of the carbonyl group stretching region.

## 2. 합성된 poly(MMA-co-MA)의 특성

II 장의 2.1.절에서 합성한 poly(MMA-co-MA)을 보다 정성적으로 분석하기 위해 NMR과 FT-IR을 이용하여 분석을 진행하였다. Figure 3.5.에  $^1\text{H}$  NMR 분석 결과를 나타내었다. 3.6 ppm 부근의 영역에서 MMA의 side chain에 있는 수소 피크가, 그리고 2.8 ppm 부근의 영역에서 MA의 수소 피크가 관찰되었기 때문에 poly(MMA-co-MA) 합성이 잘 이루어졌다는 것을 정성적으로 확인할 수 있었다 [21].

합성된 공중합체의 FT-IR 분석 결과를 Figure 3.6.에 나타내었다. 순수한 PMMA의 스펙트럼은  $1728\text{ cm}^{-1}$ 에서 MMA의 카보닐 그룹 ( $\text{C}=\text{O}$ )에 의한 신축 진동 밴드를 보여준다. poly(MMA-co-MA)의 스펙트럼에서는 순수한 PMMA의 스펙트럼에는 없는 새로운 밴드들이 생겨나는 것을 확인할 수 있다.  $1851\text{ cm}^{-1}$ 과  $1786\text{ cm}^{-1}$ 에 생긴 새로운 밴드는 MA의 카보닐 그룹의 신축 진동에 의한 흡수 밴드를 나타내며,  $942\text{ cm}^{-1}$ 에 생긴 새로운 밴드는 포화 오원자 고리 (five-membered ring) 무수물의 신축 진동에 의한 흡수 밴드를 나타낸다 [21]. 이는 합성된 고분자가 MMA와 MA의 특성 기들 (characteristic groups)을 모두 포함하고 있다는 것을 의미하며, 이러한 결과를 통하여 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

적정 방법을 사용하여 합성된 공중합체에 포함된 MA의 중량비를 정량적으로 확인하였으며, 무수말레인산 한 개당 두 개의 카르복시산 그룹이 생기기 때문에 다음과 같은 식을 이용하여 합성된 공중합체에 포함된 MA의 함량을 계산하였다.

$$W_{MA\%} = \frac{\frac{V_{KOH} \times 0.1\text{ mol/L}}{2} \times 98.06\text{ g/mol}}{W_g}$$

$W_{MA\%}$  : 공중합체에 포함된 MA의 함량 (%)

$V_{KOH}$  : 중화점에 도달될 때까지 소모된 KOH의 부피 (mL)

$W_g$  : 시료의 총 무게 (1 g)

중화점까지 총 20 mL의 KOH가 소모되었으며, 위 식을 이용하여 계산한 결과 9.81 wt%의 MA가 공중합체에 포함되어 있음을 확인하였다. 정량분석 결과, 반응물에서의 MA 중량비보다 합성된 공중합체에서의 MA 중량비가 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. 그 이유는 크게 두 가지로 나누어 볼 수 있는데 먼저, 공중합 과정에서 두 단량체의 반응성 비율에 차이가 있기 때문이다. 공중합 과정에서 두 단량체의 반응성 비율은  $r_1=0.01$ ,  $r_2=3.4$  (1은 MA를, 2는 MMA를 뜻함. 75 °C에서의 값)으로 보고되어 있다 [22]. 여기서 단량체의 반응성 비율이란  $1/r_1=k_{12}/k_{11}$ ,  $1/r_2=k_{21}/k_{22}$ 로 표현되며, 단량체 반응성 비율의 역수는 라디칼이 자신과 같은 단량체와 반응하는 속도에 대한 라디칼이 자신과 다른 단량체와 반응하는 속도의 비율을 의미한다. 따라서 단량체의 반응성 비율을 통해 MA는 MA끼리 반응하기보다 MMA와 반응하려는 경향이 더 크며, MMA는 MA와 반응하기보다 자기 자신끼리 반응하여 단일중합체 (homopolymer)를 형성하려는 경향이 큼을 알 수 있다. MA가 중합반응성이 낮은 것은 MA와 같은 1,2-이치환 단량체 (1,2-disubstituted monomer)가 갖는 특징으로, 성장 라디칼이 단량체 분자에 접근할 때 입체적으로 방해가 받아 성장 과정이 느린 동역학적 (kinetic)인 측면에서의 이유 때문이다 [22]. 이와 더불어 전자 끄는 기 (electron withdrawing group)끼리는 일반적으로 공중합 반응성이 낮다는 어려움이 있다. 그럼에도 불구하고 MA는 전자 끄는 기의 특성을 갖는 다른 단량체인 아크릴산 (acrylic acid), 아크릴로니트릴 (acrylonitrile) 등과 공중합한 결과가 이미 보고된 바가 있으며 [23, 24], 특히 MA와 MMA의 공중합체의 경우에는 다양한 분야로의 적용 가능성으로 인해 다수의 연구가 진행된 바 있다 [19, 21, 25–28]. 결과적으로 본 연구에서 사용된 단량체인 MMA와 MA의 반응성 비율의 차이와



전자 끄는 기끼리의 공중합이라는 이유로 인해 상대적으로 낮은 함량의 MA가 포함된 것으로 판단되지만,  $^1\text{H}$  NMR과 FT-IR 분석 결과를 통해 MMA와 MA가 성공적으로 공중합 되었다고 판단된다.

마지막으로 GPC를 이용하여 공중합체의 분자량과 PDI를 측정한 결과를 Table 3.1.에 나타내었다.

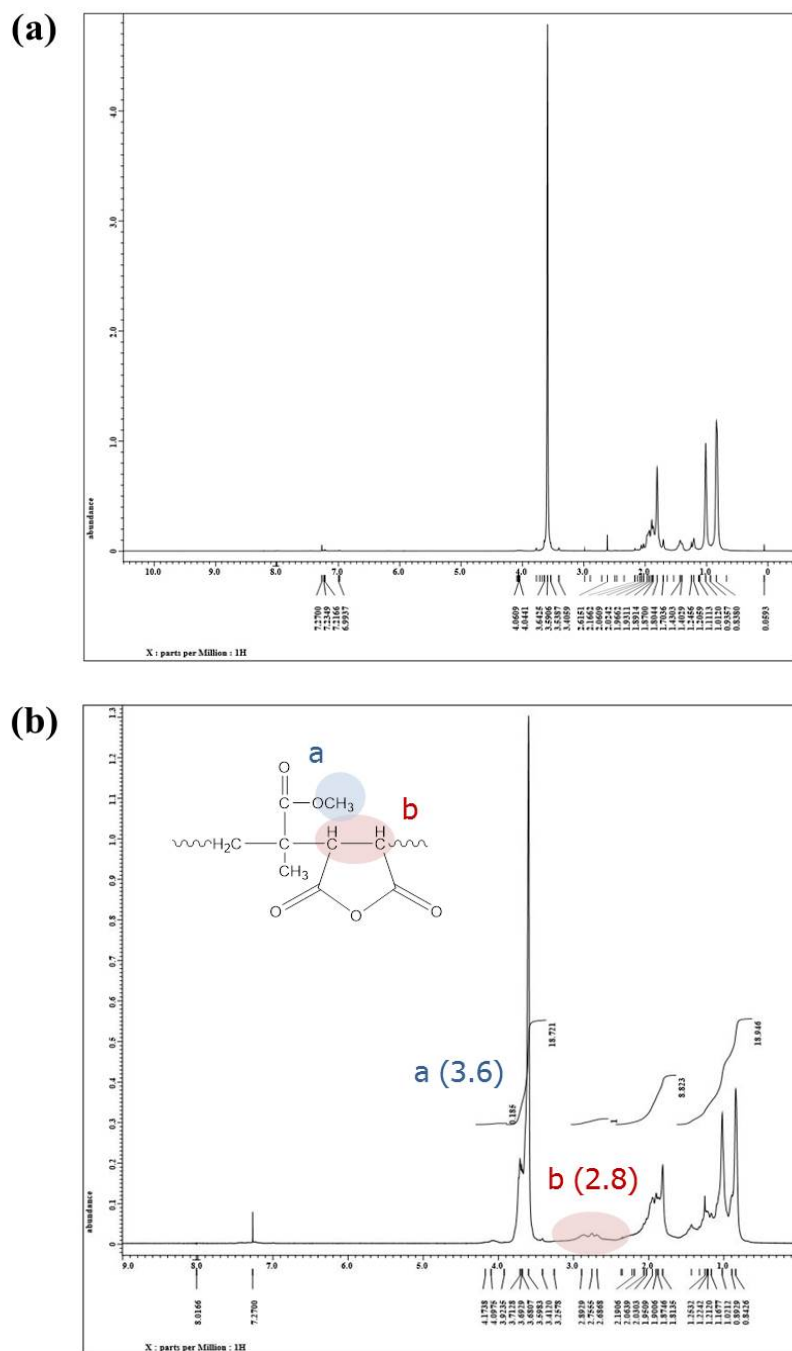


Figure 3.5.  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) PMMA and (b) poly(MMA-co-MA) in  $\text{CDCl}_3$ .

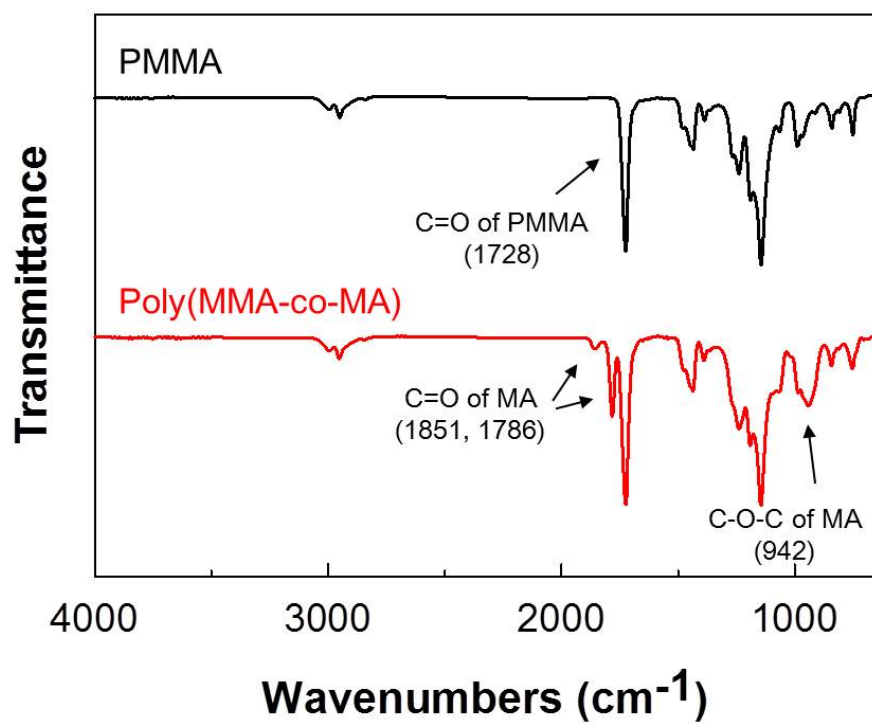


Figure 3.6. FT-IR spectra of PMMA and poly(MMA-co-MA).

Table 3.1. Average molecular weight of PMMA and poly(MMA-co-MA) as determined by gel permeation chromatography.

Polymer	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	PDI ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ )
PMMA	23,000	37,000	1.62
Poly(MMA-co-MA)	24,000	47,000	1.9

### 3. PK/PC 블렌드의 특성

#### 3.1. 동역학적 성질

Figure 3.7.에 PK, PC 및 상용화제 함량별 블렌드의 DMA 측정결과를 나타내었다. 순수한 PK는 17.5 °C에서, 순수한 PC는 162.3 °C에서 각각 하나의  $T_g$ 가 관찰되었다 (Figure 3.7.(a)). Figure 3.7.(b)는 PK/PC 블렌드에 상용화제 도입에 따른  $\tan \delta$  변화를 보여준다. 상용화제가 첨가되지 않은 PK/PC 블렌드에서는 두 개의  $T_g$ 가 관찰되었으며,  $T_g$ 의 큰 변화 없이 PK는 17.5 °C, PC는 162.3 °C에서 각각 본연의  $T_g$ 를 그대로 보여주었다. 이는 두 고분자가 블렌드 시 서로 비상용성을 나타낸다는 것을 의미한다. PK/PC 블렌드에 상용화제로 poly(MMA-co-MA)가 도입된 경우, PK의  $T_g$ 는 고온으로 PC의  $T_g$ 는 저온으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다. 결과적으로 2 phr의 poly(MMA-co-MA)가 블렌드에 도입된 경우, PK는 23.5 °C의  $T_g$ 를 보였으며 PC는 156.0 °C의  $T_g$ 를 보였다. 이는 PK/PC 블렌드가 상용화제 도입에 의해 비상용성계에서 부분상용성계로 변화하였음을 의미하며, poly(MMA-co-MA)가 상용화제로써의 역할을 적절히 하고 있음을 의미한다. PC 말단의 OH기는 poly(MMA-co-MA)의 MA와 용융압출 중 반응하여 PMMA-g-PC 공중합체를 형성하게 되며, 이 공중합체가 PK, PC 모두와 우수한 상용성을 보이기 때문에 PK, PC 두 고분자 사이에서 상용화제로써의 역할을 하게 되는 것이라 판단된다. DMA 결과를 통해서 PK/PC 블렌드에 poly(MMA-co-MA)가 도입될 경우 상용성이 증가하게 되는 것을 확인할 수 있었다.

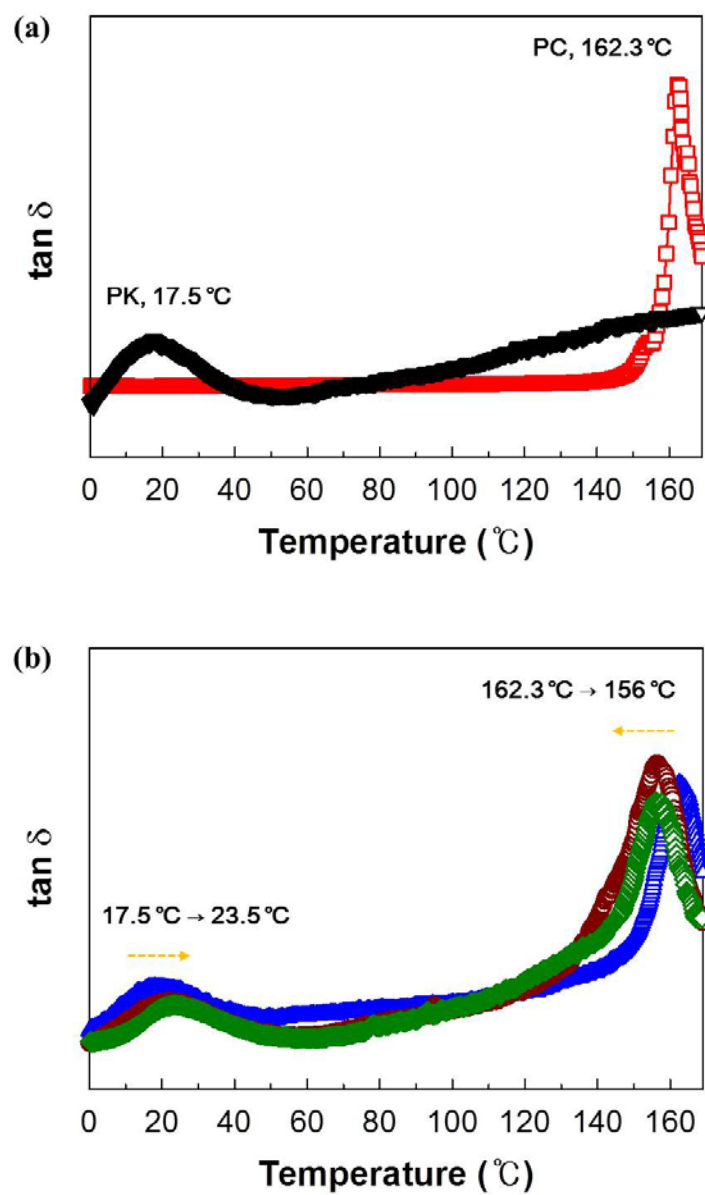


Figure 3.7.  $\tan \delta$  curves as function of temperature:  $\nabla$  neat PK;  $\square$  neat PC;  $\triangle$  uncompatibilized PK/PC;  $\diamond$  PK/PC with 2 phr of poly(MMA-co-MA);  $\circ$  PK/PC with 3 phr of poly(MMA-co-MA).

### 3.2. 형태학 (morphology)

PK/PC 블렌드에 상용화제로써 PMMA를 도입한 블렌드의 형태학을 SEM을 통해 관찰하였다. 파단면에 있는 PC 분산상의 분산 형태를 보다 명확하게 보기 위하여 THF를 이용하여 PC 부분을 제거한 뒤 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 3.8.에 나타내었다. Figure 3.3.(a)에서 확인하였듯이 비상용성 PK/PC 블렌드의 경우 PC 입자의 크기가 평균 5  $\mu\text{m}$  근방의 큰 분산상 입자 크기를 보였었다. PMMA가 상용화제로 도입되어도 PMMA 함량에 관계없이 여전히 큰 수  $\mu\text{m}$  수준의 큰 PC 입자가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 PK/PC 블렌드에서 PMMA가 상용화제로써의 역할을 제대로 하지 못하고 있음을 뜻한다. 상용화제는 두 고분자 모두와 상용성을 보여야 하지만, 앞선 PK와 PMMA의 상호작용 분석 결과를 바탕으로 PMMA가 PK와는 상용성이 있는 반면 PC와의 상용성은 부족한 것으로 판단된다.

하지만 상용화제로 poly(MMA-co-MA)가 도입됨에 따라서 PC 분산상 입자의 크기가 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있다. Figure 3.9.은 상용화제로써 poly(MMA-co-MA)를 도입한 블렌드의 파단면을 THF를 이용하여 PC 부분을 제거한 뒤 관찰한 SEM 이미지이다. 특히, 2 phr의 poly(MMA-co-MA)가 첨가되었을 때 submicron 수준의 가장 작은 입자 크기를 보였는데, 이는 2 phr의 함량에서 가장 낮은 계면장력과 가장 높은 계면접착력이 존재하며 상용성의 향상이 가장 효과적으로 이루어졌음을 뜻한다. 3 phr의 함량부터는 입자 크기가 다시 증가하는 경향성을 보였다.

Figure 3.10.은 2 phr의 poly(MMA-co-MA)가 첨가된 PK/PC 블렌드의 파단면을 SEM을 통해 고배율로 관찰한 이미지이다. 상용화제인 poly(MMA-co-MA)의 블렌드 내 위치를 명확히 확인하기 위해 아세톤을 이용하여 poly(MMA-co-MA)를 선택적으로 녹여낸 후 관찰하였다. 관찰 결과, poly(MMA-co-MA)가 PK와 PC 사이의 계면에 위치하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 poly(MMA-co-MA)가 각 고분자와 동시에 상호작용

을 가져 비상용성 PK/PC 블렌드의 계면 사이에 존재함으로써, 분산상의 고른 분포를 촉진시키고 두 고분자 사이의 결합을 강화시키는 상용화제의 역할을 하고 있다는 것을 보여준다.

형태학 관찰 결과를 바탕으로 PK/PC 블렌드에 도입된 poly(MMA-co-MA) 공중합체가 상용화제로써 효과가 있으며, 공중합체에 포함된 MA가 PC 말단 OH기와의 반응에 참여하여 PC와의 상용성을 증가시키는 주요 원인임을 확인하였다.



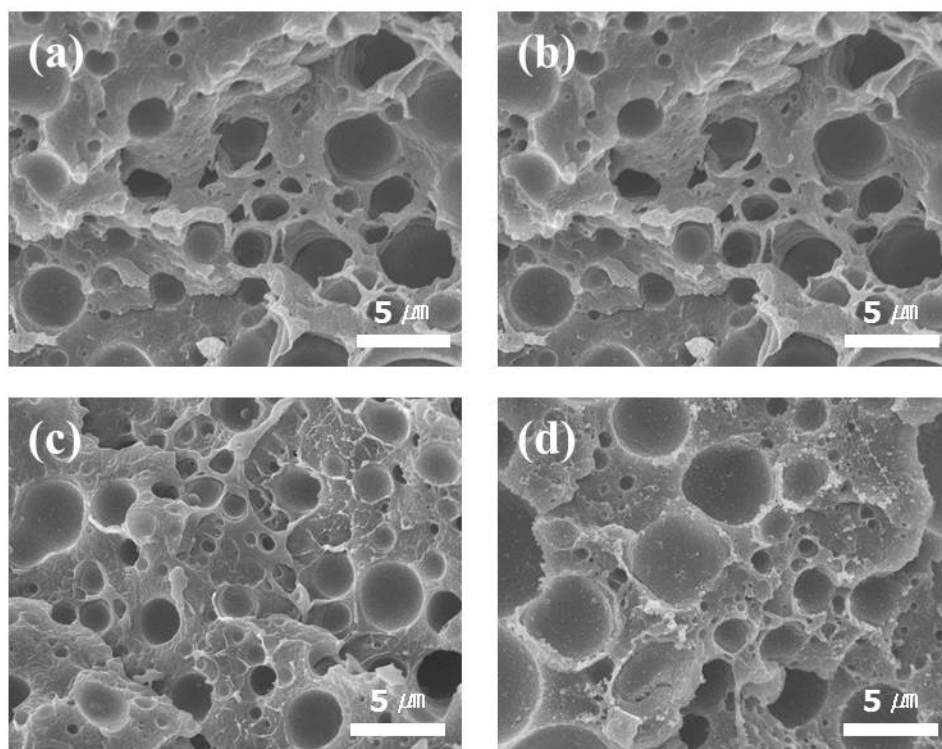


Figure 3.8. SEM micrographs of fractured surface of PK/PC blends: (a) with 0.5 phr; (b) 2 phr; (c) 3 phr; (d) 6 phr of PMMA.

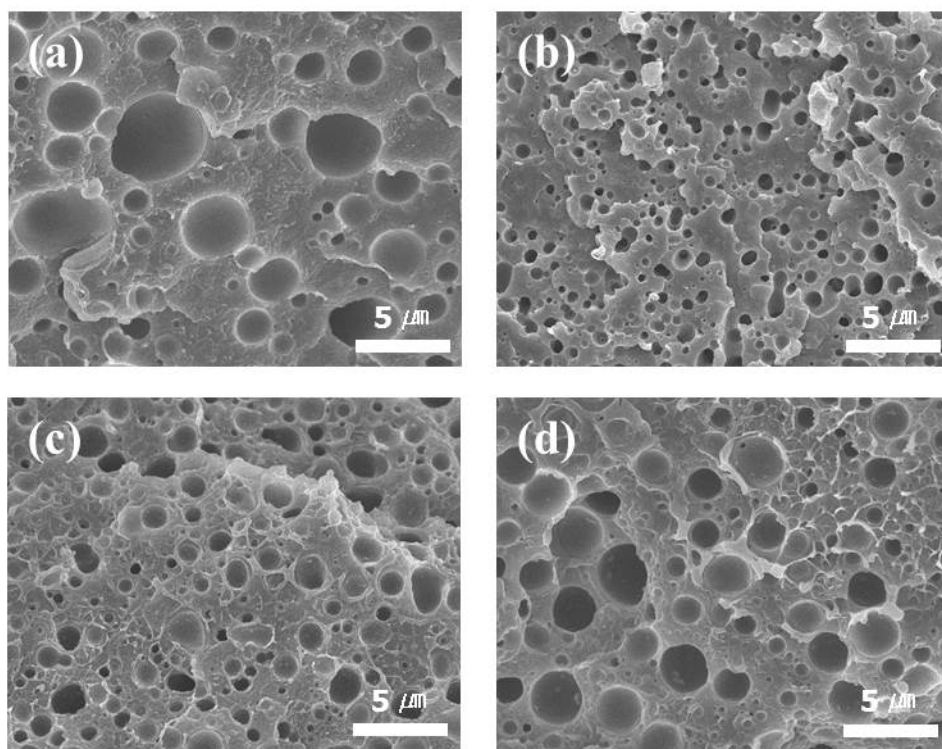


Figure 3.9. SEM micrographs of fractured surface of PK/PC blends: (a) with 0.5 phr; (b) 2 phr; (c) 3 phr; (d) 6 phr of poly(MMA-co-MA).

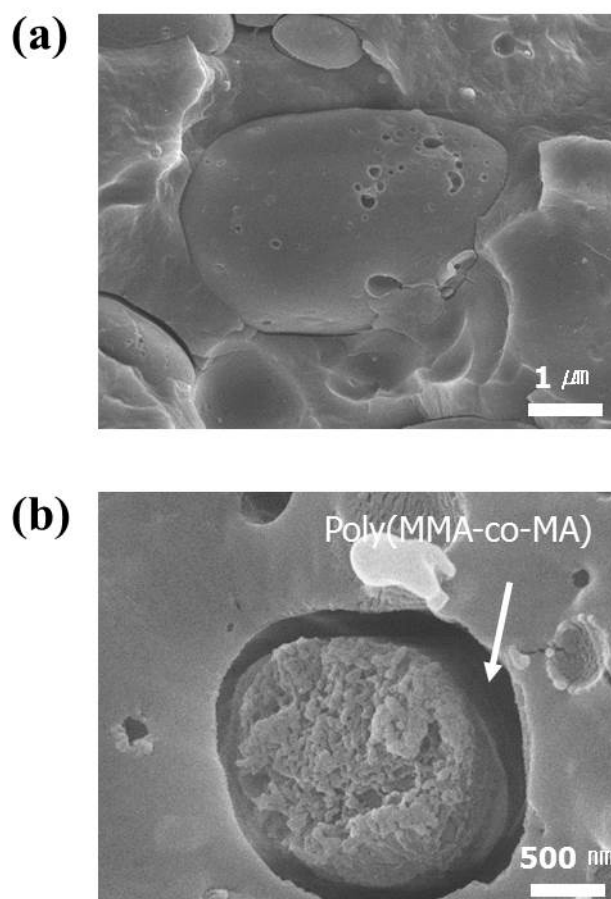


Figure 3.10. SEM micrographs of PK/PC blends at high magnification: (a) without compatibilizer; (b) with 2 phr of poly(MMA-co-MA).

### 3.3. 기계적 물성

#### 3.3.1. 인장물성

일반적으로, 블렌드의 기계적 물성은 상용성에 기인한 블렌드의 형태학과 계면접착력에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다 [6, 12, 29]. 상용화제는 각 상의 계면에 위치하여 계면장력을 낮추고 계면접착력을 높여 분산상의 크기를 줄이는 역할을 하기 때문에, 상용화제의 도입은 블렌드의 기계적 물성에 큰 영향을 미친다고 할 수 있다 [6, 9].

상용화제로써 poly(MMA-co-MA)의 도입이 PK/PC 블렌드의 기계적 물성에 미치는 영향을 보기 위하여 인장시험과 충격시험을 수행하였다. poly(MMA-co-MA)이 기계적 물성에 미치는 효과를 뚜렷이 보기 위하여 PMMA가 상용화제로 도입되었을 때와 비교하였으며, 그 측정 결과를 Figure 3.11.에 나타내었다.

먼저, 각 블렌드 별 인장탄성률 측정 결과는 다음과 같다 (Figure 3.11.(a)). PK보다 인장탄성률이 더 큰 PC를 20 wt% 함량 도입한 PK/PC 블렌드의 경우 인장탄성률이 PK 대비 약 25% 향상이 되며, 상용화제 함량별로는 큰 변화가 없는 것을 확인하였다. 결과적으로 모든 블렌드에서 PK보다 높은 인장탄성률을 유지하였으며 이는 고무와의 블렌드에서 발생하는 탄성률의 저하가 발생하지 않았음을 뜻한다.

다음으로, 각 블렌드 별 인장강도 측정 결과는 다음과 같다 (Figure 3.11.(b)). PK/PC에서는 PK에 비해 인장강도가 소폭 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 PK보다 낮은 인장강도를 갖는 PC를 블렌딩하였기 때문에 나타나는 현상이다. 상용화제 함량별로는 인장강도에 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

마지막으로 각 블렌드 별 파단신을 측정 결과는 다음과 같다 (Figure 3.11.(c)). 상용화제가 도입되지 않은 PK/PC 블렌드의 경우 가장 낮은 파단

신율을 보였으며, 이는 앞서 서술하였듯이 외부 인장력이 가해질 때, PK와 PC의 낮은 계면접착력으로 인해 연속상과 분산상의 계면에서 일어나는 조기 파단 때문이라고 생각된다. 하지만 상용화제로 poly(MMA-co-MA)가 도입되게 되면 파단신율이 증가하는 효과를 보였으며 2 phr의 poly(MMA-co-MA) 함량에서 가장 높은 파단신율을 보이는 것을 확인하였다. 2 phr보다 함량이 증가하게 되면 거꾸로 파단신율의 감소를 보였다. 상용화제가 과량으로 첨가되었을 경우, 계면에 존재하는 상용화제 층이 두꺼워지면서 계면에서 독립적인 상을 형성하여 삼성분계 고분자 블렌드처럼 거동하는 경향을 나타내게 되며, 그 결과 블렌드의 기계적 물성을 저하시키는 원인으로 작용하게 된다 [30, 31]. 이와 같은 원인으로 인해 poly(MMA-co-MA)가 2 phr보다 과량으로 첨가되었을 경우, 파단신율이 하락하는 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 앞선 형태학 관찰결과에서 보았듯이 2 phr의 poly(MMA-co-MA) 함량에서 PC 분산상 입자 크기가 가장 작았으며 이는 PK 연속상과 PC 분산상의 계면 접착력이 가장 큼을 의미한다. 이러한 큰 계면접착력으로 인해 2 phr의 함량에서 가장 높은 파단신율을 보이는 것이라 판단되며, 인장물성은 연속상과 분산상의 계면접착력에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

Figure 3.12.에 인장시험으로부터 얻어진 각 블렌드의 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 나타내었다. 고분자의 응력-변형률 곡선에서는 고분자가 항복점 (yield point)에 이른 후, 응력이 감소하는 변형-연화(strain-softening) 현상과 응력이 증가하는 변형-경화 (strain-hardening) 현상을 확인할 수 있다. 항복점에서는 고분자가 유리전이 상태에 도달한 것과 같은 상태가 되며, 변형-연화 현상은 고분자가 항복점에 이르게 될 때 유리전이로 인한 고분자의 연화 (softening)가 일어나기 때문에 나타나게 된다. 항복 후, 유리전이를 한 고분자에 인장력을 더 가해주게 되면 고분자 사슬들이 인장력을 가한 방향으로 정렬하기 시작하며, 정렬된 사슬에 의해 정렬한 방향으로의 응력이 다른 방향의 응력보다 커지게 되어 변형-경화 현상이 나타나게 된다. 각 블렌드의 응력-변형률 곡선을 살펴본 결과, 모든 블렌드가

항복점을 지나서 파단이 일어나는 것을 확인할 수 있었으며, poly(MMA-co-MA) 함량별 파단신율에는 차이가 있지만 변형-경화 현상이 크지 않기 때문에 인장강도에는 큰 차이가 없는 결과가 얻어진 것으로 확인하였다.

### 3.3.2. 충격물성

Figure 3.11.(d)에 충격강도 측정 결과를 나타내었다. 상용화제로 PMMA가 도입되었을 때에는 순수한 PK에 비해 현저히 낮은 충격강도를 보인다. 앞선 형태학 관찰 결과 PMMA가 상용화제로써 역할을 하지 못하여 PK와 PC의 계면접착력 향상을 이루어 내지 못했다는 결과를 확인하였다. 따라서 이러한 낮은 충격강도는 PK와 PC 사이의 낮은 계면접착력으로 인해 계면에서 쉽게 파단이 일어났기 때문이라고 생각된다. 하지만 상용화제로 poly(MMA-co-MA)가 도입됨에 따라 충격강도가 향상되기 시작했으며, 3 phr의 함량에서 PK 대비 최고 35% 향상된 충격강도 값을 보였다. 앞선 형태학 관찰 결과에서는 2 phr의 poly(MMA-co-MA) 함량에서 상용성의 향상이 가장 효과적으로 나타났으며 가장 작은 분산상 입자크기를 보였다. 충격강도가 최댓값을 나타낸 3 phr의 함량에서는 그보다 조금 더 큰 입자크기를 보였는데, 이를 통해 충격강도 향상을 위해서는 입자크기가 너무 작아서도, 커서도 좋지 않고 적당한 입자크기가 효과적이라는 것을 알 수 있다. 일반적으로 충격강도 향상에 효과적인 최적의 분산상 입자크기가 존재하며, 입자크기의 상한선과 하한선이 존재한다고 보고되어 있다 [32]. 외부의 충격힘이 가해졌을 때, 분산상은 연속상 내부에서 응력 집중자 (stress concentrator)로써 작용하여 계면에 큰 힘이 집중되게 된다. 분산상 입자크기가 너무 작은 경우 이러한 응력 집중자로서의 역할을 제대로 하지 못하여 연속상에서 크레이즈를 발생시키는 데 효과적이지 못하다고 알려져 있다 [33, 34]. 입자 크기가 큰 경우엔 앞서 설명한 바와 같이 연속상과 분산상 사이의 낮은 계면접착력으로 인해 계면에서 쉽게 파단이 일어나서 외부 충격힘을 흡수하지 못하기 때문에

낮은 충격강도를 나타내게 된다. 실험군의 조성비가 제한되어 있으므로 충격 시험 결과로부터 최적의 분산상 입자크기를 정확히 구하기는 어려웠지만 고분자 블렌드에서 충격강도 향상에 효과적인 분산상 입자크기의 범위가 존재한다는 것을 알 수 있었다.

본 실험의 인장시험과 충격시험 결과로부터, PMMA와는 달리 poly(MMA-co-MA)가 PK와 PC 사이의 계면장력을 낮추고 계면접착력을 높이는 상용화제로써 적절히 작용하였음을 역시 확인할 수 있었다.

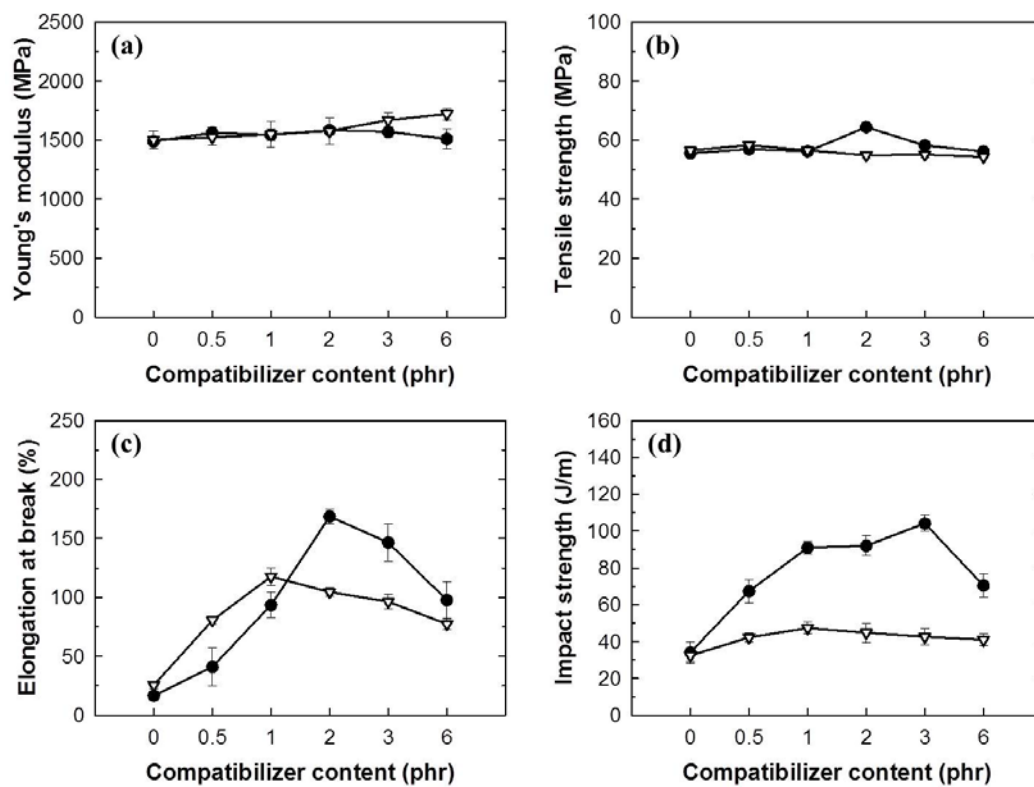


Figure 3.11. Mechanical properties of PK/PC blends as a function of compatibilizer content. (a) young's modulus, (b) tensile strength, (c) elongation at break, and (d) Izod impact strength:  $\nabla$  with PMMA;  $\bullet$  with poly(MMA-co-MA).



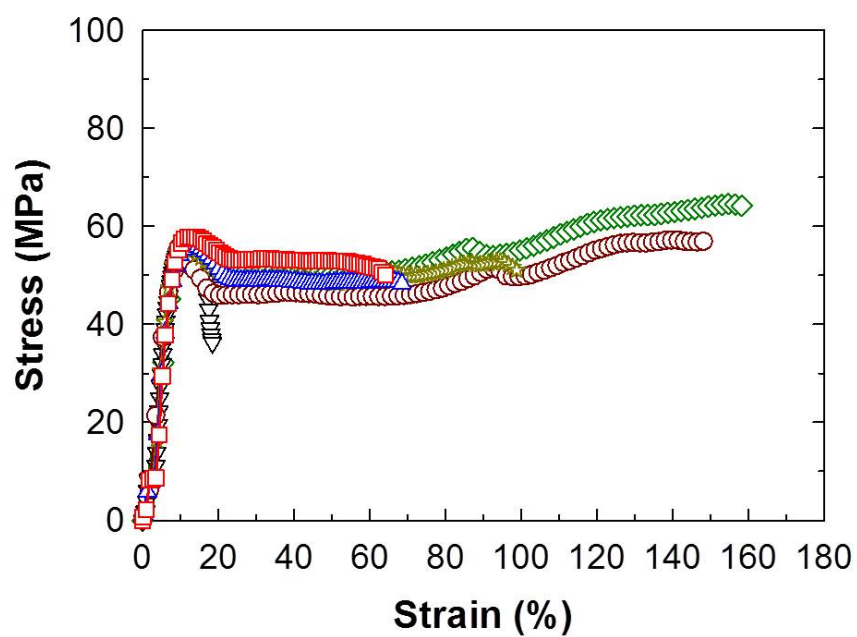


Figure 3.12. Stress–strain curve of PK/PC blends with different content of poly(MMA–co–MA):  $\nabla$  uncompatibilized PK/PC;  $\square$  with 0.5 phr;  $\triangle$  1 phr;  $\diamond$  2 phr;  $\circ$  3 phr;  $\star$  6 phr of poly(MMA–co–MA).

### 3.4. 반응상용화 평가

Poly(MMA-co-MA)의 MA 관능기는 압출 중 PC 말단의 OH기와 화학 반응을 하여 공유결합을 형성할 수 있다 (Figure 1.4.(c)). FT-IR 분석을 통해 Figure 1.4.(c)에 제시한 화학반응이 실제로 일어나는지 확인해 보았다. Figure 3.13에 6 phr의 poly(MMA-co-MA)를 첨가한 후 용액혼합법과 용융혼합법으로 제조한 PK/PC 블렌드의 각 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 먼저, 용액혼합법을 이용하여 제조된 블렌드의 스펙트럼에서는  $942\text{ cm}^{-1}$ 에서 포화 오원자 고리 무수물에 의한 흡수 밴드가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이는 용액 상에서 혼합하는 경우 MA의 화학반응이 일어나지 않기 때문이다. 하지만 같은 함량으로 용융혼합법을 이용하여 제조된 블렌드의 스펙트럼에서는 6 phr의 poly(MMA-co-MA)가 첨가되었음에도 불구하고  $942\text{ cm}^{-1}$ 에서 포화 오원자 고리 무수물에 의한 흡수 밴드가 나타나지 않는 것을 확인하였다. 용융혼합에 의해 만들어진 블렌드에서 이러한 MA의 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 결과적으로 압출 중 고온 및 전단응력에 의해 MA가 PC 말단의 OH기들과 충분히 반응한 것으로 판단되며, Figure 1.4.(c)가 실제로 일어났다고 판단된다.

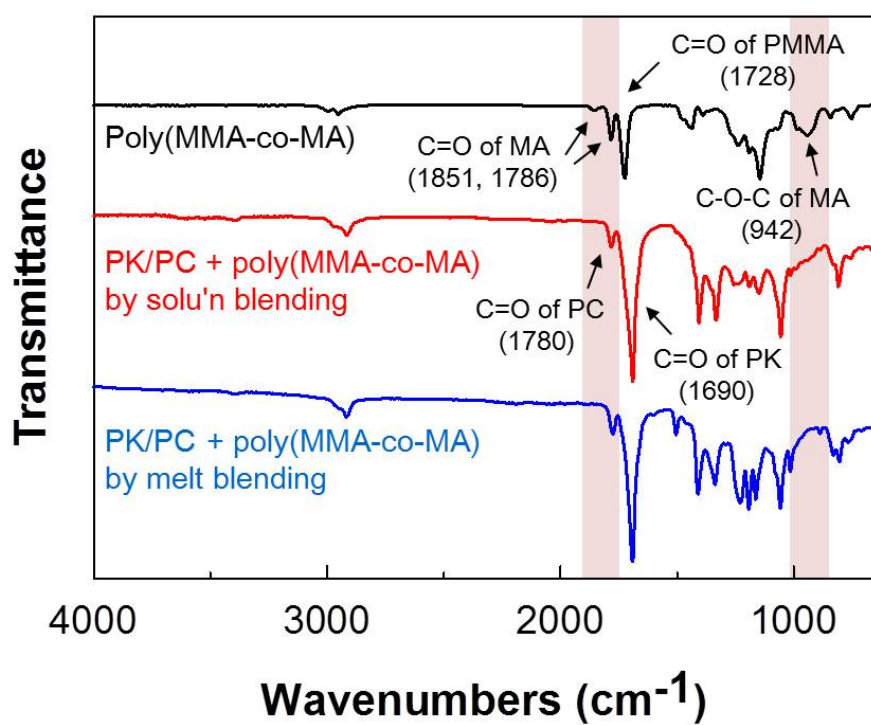


Figure 3.13. FT-IR spectra of poly(MMA-co-MA), PK/PC with 6 phr of poly(MMA-co-MA) prepared by solution blending and PK/PC with 6 phr of poly(MMA-co-MA) prepared by melt blending.

### 3.5. 파괴기구

Figure 3.14.는 DN-4PB 시험을 시행한 후의 균열 선단 부근의 손상면을 광학 현미경으로 관찰한 결과이다. Figure 3.14.(a)에서 보듯이 순수한 PK의 경우, 균열 선단에서 좁은 영역의 크레이즈를 보여준다. 이는 PK의 파괴 인성이 약해 두 노치 간의 비대칭적인 균열에 의해 한쪽의 균열이 진행될 때 다른 한쪽이 쉽게 파단에 도달하기 때문이다. Figure 3.14.(b) 역시 균열 선단의 손상면에서 비슷한 특징을 보였으며, 좁은 영역에서만 크레이즈가 관찰되었다. 하지만 2 phr의 함량부터는 블렌드의 균열 선단 주변에 집단적인 크레이즈가 관찰되기 시작하였으며 (Figure 3.14.(c)), 충격강도가 가장 높았던 3 phr의 poly(MMA-co-MA) 함량에서는 보다 넓은 영역에 걸쳐 집단적인 크레이즈 발생을 보였다 (Figure 3.14.(d)). 이때의 PC 입자들은 응력집중자로서 충격에너지를 PK 연속상 내로 잘 분산시키며 크레이즈 생성을 도와주는 것으로 보인다 [35, 36]. 편광 현미경의 cross-polarized field 모드에서 전단 밴드 (shear band)는 확인하지 못하였으며, 결과적으로 집단적인 크레이즈의 발생이 poly(MMA-co-MA)로 상용화된 PK/PC 블렌드의 내충격성을 크게 향상시키는 주요 강인화 메커니즘으로 판단된다.

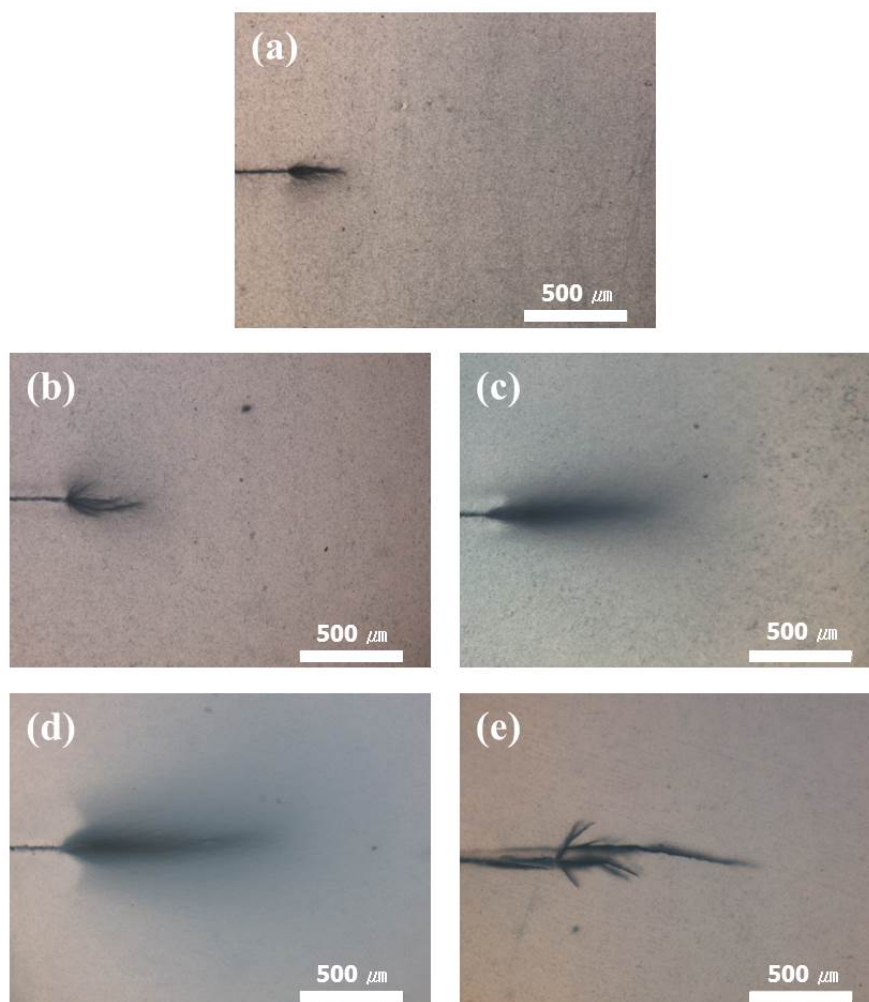


Figure 3.14. POM images of the DN-4PB sub-fracture damage zone of PK/PC blends: (a) uncompatibilized PK/PC; (b) with 0.5 phr; (c) 2 phr; (d) 3 phr; (e) 6 phr of poly(MMA-co-MA).

## IV. 결론

본 연구에서는 열가소성수지에 의한 강인화의 개념을 바탕으로 PK의 내충격성 향상을 위하여 강인성이 높은 열가소성수지인 PC를 도입하여 PK/PC 블렌드를 제작하였다. 비상용성 PK/PC 블렌드의 상용성을 높이기 위한 상용화제를 도입하고자 먼저 PK와 PMMA의 상용성을 확인하였으며, 이에 기반하여 poly(MMA-co-MA)를 합성한 후 PK/PC 블렌드에 상용화제로 도입하였다. poly(MMA-co-MA) 사슬 중 MMA는 PK와 상호작용 할 수 있는 부분이 되고, MA는 압출 중 PC 말단의 OH기와 화학반응에 의해 공유결합을 형성시켜 PC와 상호작용 할 수 있는 부분이 되므로, poly(MMA-co-MA)가 상용화제로써 비상용성 PK/PC 블렌드의 상용성을 높일 수 있을 것이라 예상되어 상용화제로 선택하게 되었다.

PK/PMMA 블렌드의 상용성을 SEM을 이용한 형태학 분석과 DMA, DSC를 이용한  $T_g$  분석을 통해 확인하였다. 형태학 관찰을 통해 PK/PMMA 블렌드에서 PMMA 분산상이 PK 연속상 내부에 1  $\mu\text{m}$  수준의 작은 입자크기로 불분명한 계면을 보이며 분산되어 있음을 확인하였다. 또한 DSC, DMA 측정을 통해서 PK와 PMMA 각 고분자의  $T_g$ 가 블렌드 하였을 경우 가운데로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 두 분석 결과를 통해 PK와 PMMA는 부분 상용성이 있음을 알 수 있었으며, FT-IR 분석을 통해 이러한 부분 상용성은 두 고분자의 카보닐 그룹 사이에 존재하는 쌍극자 상호작용에 기인하는 것이라 판단하였다.

Poly(MMA-co-MA)는 자유라디칼 중합 중 용액중합법으로 공중합하였다. 올바른 합성 여부는 NMR과 FT-IR을 통하여 정성분석 하였으며, 적정 분석을 통해 공중합체에 포함된 MA의 함량을 정량분석 하였다.

PK/PC 블렌드에 poly(MMA-co-MA)를 상용화제로 도입하여 poly(MMA-co-MA)가 블렌드의 상용성, 형태학, 기계적 물성 등에 미치는

영향을 확인하였다. DMA 분석 결과, poly(MMA-co-MA)에 의해 PK와 PC의  $T_g$ 가 가운데 방향으로 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 poly(MMA-co-MA)가 PK와 PC의 상용성을 증가시키는 상용화제로써의 역할을 적절히 한다는 것을 확인하였다. 형태학 관찰을 통해, poly(MMA-co-MA)이 도입됨에 따라 PC 입자의 크기가 크게 감소되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 2 phr의 함량에서 1  $\mu\text{m}$  수준의 가장 작은 입자 크기와 가장 높은 계면접착력을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 poly(MMA-co-MA)가 상용화제로써 PK와 PC의 계면에 위치하면서 두 고분자 간 계면장력을 낮추고 계면접착력은 높이는 역할을 하고 있음을 확인하였다. 기계적 물성 측정 결과, 인장탄성률, 인장강도의 큰 저하 없이 파단신율과 충격강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 열가소성수지에 의한 강인화의 목적에 부합되는 결과라고 판단된다. 특히, 3 phr의 poly(MMA-co-MA) 함량에서는 PK 대비 최고 35% 향상된 충격강도 값을 보였다. 또한 형태학과 충격강도 분석 결과로부터 효과적인 충격강도 향상을 위한 최적의 분산상 입자크기가 존재한다는 것도 확인할 수 있었다. 이러한 상용성과 기계적 물성의 향상은 압출 중 poly(MMA-co-MA)에 의하여 생성된 PMMA-g-PC 공중합체가 PK, PC 모두와 우수한 상용성을 보이며 입자의 크기와 계면장력을 크게 줄였기 때문이다. FT-IR 분석을 통해 압출 중 MA와 PC 말단의 OH기 사이에 화학반응이 일어나는 것을 확인하였으며, DN-4PB 시험을 통해 poly(MMA-co-MA)로 상용화한 PK/PC 블렌드의 주된 강인화 메커니즘은 집단적인 크레이즈임을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 PK/PC 블렌드에서 상용화제로 poly(MMA-co-MA)를 사용하여 상용화 효과에 따른 블렌드의 기계적 물성 및 형태학 변화와 그 원인에 대해 고찰하였다. 결과적으로 poly(MMA-co-MA)는 PK/PC 블렌드에 상용화제로써 효과적으로 작용하여 상용성과 충격강도의 큰 향상을 보이는 것을 확인하였으며, 이러한 결과는 추후 인장물성과 내충격성이 동시에 향상된 고분자 블렌드 제작에 도움을 줄 것으로 판단된다.

## 참고문헌

- [1] G. P. Belov, E. V. Novikova, Russian Chemical Reviews, 73, 267 (2004).
- [2] A. Sommazzi, F. Garbassi, Progress in Polymer Science, 22, 1547 (1997).
- [3] J. M. Perez, J. L. Vilas, J. M. Lazaa, S. Arnaizb, F. Mijangosa, E. Bilbaoc, M. Rodriguez, L. M. Leon, Journal of Materials Processing Technology, 210, 727 (2010).
- [4] M. Chanda, S. K. Roy, Plastics Technology Handbook, CRC Press (2007).
- [5] C. Arends, Polymer toughening, CRC Press (1996).
- [6] D. R. Paul, C. Bucknall, Polymer Blends, Wiley, New York (2000).
- [7] D. R. Paul, S. Newman, Polymer Blends, Academic Press, New York (1978).
- [8] O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York (1979).
- [9] L. A. Utracki, Polymer Alloys and Blends, Oxford University Press, New York (1990).
- [10] M. M. Coleman, J. Graf, P. C. Painter, Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends, Technomic Pub. Co., Lancaster, PA (1991).
- [11] J. H. Choi, J. H. Ryu, S. Y. Kim, Korea-Australia Rheology Journal, 12, 135 (2000).
- [12] S. Al-Malaika, Reactive Modifiers for Polymers, Blackie Academic & Professional, London (1997).



- [13] Ulf W. Gedde, Polymer physics, Chapman & Hall (1995).
- [14] R. J. Young, P. A. Lovell, Introduction to Polymers, CRC Press (2011).
- [15] G.-X. Wei, H.-J. Sue, J. Chu, C. Huang, K. Gong, Polymer, 41, 2947 (2000).
- [16] H.-J. Sue, R. A. Pearson, and A. F. Yee, Polymer Engineering and Science, 31, 793 (1991).
- [17] J. H. Hodgkin, G. P. Simon, R. J. Varley, Polymers for Advanced Technologies, 9, 3 (1998).
- [18] F. Y. Xu, J. C. W. Chien, Macromolecules, 27, 6589 (1994).
- [19] D. Becker, E. Hage Jr., L. A. Pessan, Journal of Applied Polymer Science, 106, 3248 (2007).
- [20] M. Y. Lim, H. J. Kim, S. J. Baek, K. Y. Kim, S. S. Lee, J. C. Lee, Carbon 77, 366 (2014).
- [21] Y. Huang, X. Y. Ma, G. Z. Liang, S. H. Wang, Clay Minerals, 43, 405 (2008).
- [22] G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, New York, (2004).
- [23] G. C. Chitanu, I. Popescu, I. M. Pelin, M. I. Avadanei, Revue Roumaine de Chimie, 53, 577 (2008).
- [24] M. Yang, B. T. Liu, G. Gao, X. L. Liu, F. Q. Liu, Chinese Journal of Polymer Science, 28, 951 (2010).
- [25] E. E. Parsonage, N. A. Peppas, P. I. LEE, Journal of Vacuum Science & Technology, B5, 538 (1987).
- [26] T. Xie, C. G. Zhou, S. Y. Feng, X. Q. Wang, Journal of Applied Polymer Science, 75, 379 (2000).
- [27] L. H. Xiao, Z. Q. Li, J. L. Dong, L. Liu, L. Shang, X. P. Zhang, H. X.

- Zhang, Y. H. Ao, A. Dong, Colloid Polymer Science, 293, 2807 (2015).
- [28] M. H. Nasirtabrizi, Z. M. Ziaei, A. P. Jadid, L. Z. Fatin, International Journal of Industrial Chemistry, 4, 11 (2013).
- [29] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, Progress in Polymer Science, 23, 707 (1998).
- [30] C. A. Dai, K. D. Jandt, D. R. Iyengar, N. L. Slack, K. H. Dai, W. B. Davidson, E. J. Kramer, C. Y. Hui, Macromolecules, 30, 549 (1997).
- [31] K. Dedeker, G. Groeninckx, Polymer, 39, 4985 (1998).
- [32] J. Huang, H. Keskkula, D. Paul, Polymer, 47, 639 (2006).
- [33] G.-X. Wei, H.-J. Sue, J. Chu, C. Huang, K. Gong, Journal of Materials Science, 35, 555 (2000).
- [34] A. M. Donald, E. J. Kramer, Journal of Applied Polymer Science, 27, 3729 (1982).
- [35] J. I. Weon, Polymer(Korea), 31, 123 (2007).
- [36] W. Y. Jung, J. I. Weon, Journal of Materials Science, 48, 1275 (2013).

## ABSTRACT

### Aliphatic polyketone/polycarbonate blends compatibilized with poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride)

Seungwoo LEE

Polymer Structures Laboratory

Department of Chemical and Biological Engineering

Seoul National University

Polyketone (PK), a semi-crystalline polymer, is a next-generation engineering plastic with excellent thermal, chemical and mechanical properties. However, due to its relatively low impact strength, PK is limited in some commercial applications. So, an improvement in impact strength is required for commercial use.

In this study, in order to increase the poor impact strength of PK, PK/PC blends were prepared by melt blending of PK and polycarbonate (PC) which is a thermoplastic polymer having excellent impact resistance. Since the PK/PC blend exhibits incompatibility, it is necessary to introduce an appropriate compatibilizer in order to produce a blend having excellent properties. First, the compatibility of PK/PMMA blend and the intermolecular attraction between two polymers were investigated. It was confirmed that the partial compatibility was observed. Thereafter, for the introduction of a compatibilizer having excellent compatibility with both PK and PC, a methyl methacrylate-maleic anhydride copolymer was prepared and added as a compatibilizer.

Compatibilization effect and the changes in mechanical properties and morphology associated with the content of the compatibilizer were investigated. At this time, the methyl methacrylate–maleic anhydride copolymer was copolymerized by free radical polymerization in the form of random copolymer. As the compatibilizer was added, the size of the PC particles dispersed in the PK was greatly reduced and the impact strength was increased without decreasing tensile properties. In particular, when the content of poly(MMA–co–MA) was 3 phr, the impact strength was improved by up to 35% compared to neat PK. This improvement in compatibility and impact strength is due to the fact that poly(MMA–co–MA) effectively worked as a compatibilizer with affinity for both PK and PC. From the results of morphology and impact strength, it was confirmed that there is an optimum dispersed phase particle size for effectively improving the impact strength. The results of fracture behavior observation indicates that the formation of massive crazes is main toughening mechanism and this is responsible for the improved impact strength in the Izod impact test.

Key word: polyketone, polycarbonate, polymer blend, compatibilizer, impact strength

Student number: 2015–22836